

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Fakulta bezpečnostního inženýrství

Katedra požární ochrany a ochrany obyvatelstva

**Experimentální ověření závislost MIE na fyzikálních
vlastnostech směsí**

Student: Roman Brzežek

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Jaroslav Damec, CSc.

Studijní obor: 3908T006 Požární ochrana a průmyslová bezpečnost

Datum zadání diplomové práce: 17. října 2007

Termín odevzdání diplomové práce: 30. dubna 2008

Místopřísežné prohlášení studenta

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval samostatně.

V Ostravě.....

.....
podpis studenta

Anotace

Brzežek R., *Experimentální ověření závislost MIE na fyzikálních vlastnostech směsí.*

Diplomová práce, Ostrava: VŠB – TUO, 2008, 49 s.

Klíčová slova: dolní mez výbušnosti (LEL), horní mez výbušnosti (UEL), iniciace, maximální výbuchový tlak, rychlost narůstání výbuchového tlaku.

V diplomové práci byly experimentálně ověřeny dolní a horní meze výbušnosti Toluenu při dané energii pomocí výbuchové komory VK 10, která je sestrojena pro potřeby Protivýbuchové laboratoře na VŠB - TU Ostrava, Fakulty bezpečnostního inženýrství. V úvodu práce jsou popsány fyzikální vlastnosti látek a jejich hořlavost, výbušnost. Dále je zde popsána fyzikální podstata vypařování, základní poznatky o výbuchu, metodika měření MIE a dolní, horní meze výbušnosti. Experimentální část obsahuje naměřené výsledky, vyhodnocení měření, porovnání naměřených výsledků s jinými autory a její přesnost.

Annotation

Brzežek R., *Experimental Verification of Dependence of MIE on Physical Properties of Mixtures.* Thesis deal, Ostrava: VŠB – TUO, 2008, 49 pages.

Key words: lower explosion limit (LEL) , upper explosion limit (UEL), initiation, maximum explosion pressure, maximum rate of explosion pressure rise.

This thesis deals with experimental verifying of lower and upper limit for explosiveness of Toluene under given energy in detonation chamber VK 10, which is design for needs of the Antiexplosive Laboratory in VSB - TU Ostrava, Faculty of Safety Engineering. Physical properties of matters, their inflammability and explosiveness are described in the foreword. Further, there are described physical principle of evaporation, basic knowledge about explosion, methodology of MIE measurement and lower and upper limits for explosiveness. The experimental part contains measured results, evaluation of measurement, comparison to other authors, and accuracy of experiment.

Seznam použitých zkratek

aj.	a jiné
apod.	a podobně
atd.	a tak dále
cca	cirka
č.	číslo
např.	například
obr.	obrázek
tab.	tabulka
tzv.	takzvaný
VK	výbuchová komora
cit.	citace
resp.	respektive
tab.	tabulka
mj.	mimo jiné

Seznam použitých veličin a jednotek

Iničiační energie	E_i	J
Elektrické napětí	U, u	V, kV
Elektrický proud	I, i	A, kA
Elektrický odpor	R	Ω
Teplota	t	$^{\circ}\text{C}$
Tlak	p	Pa, MPa
Pracovní tlak	p_{PRAC}	Pa, MPa
Tlak nasycených par	p_s	Pa, MPa
Objem	V	m^3
Molární hmotnost	M_m	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hmotnost	m	kg
Látkové množství	n	mol
Rychlostní konstanta	k	
Frekvenční faktor	A	
Molární plynová konstanta	R	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Absolutní teplota	T	K
Entalpie	H	J
Koncentrace	c	obj. %
Difúzní koeficient	D	$\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$
Obsah	S	m^2
Hustota	ρ	$\text{kg}\cdot\text{m}^3$
Kapacitní reaktance	C	F
Aktivační energie	E_A	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Molární objem	V_m	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
Molární entropie	S_m	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Latentní teplo fázové přeměny	H_m	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Bezpečnostní koeficienty	k_{b1}, k_{b2}	
Látkové konstanty	A, B, C	
Kubická konstanta pro plyny resp. pro prachy	K_G, K_{Sr}	$\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}$

Seznam použitých vzorců

$$M_m = \frac{m}{n} \quad (\text{A})$$

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad (\text{B})$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} \quad (\text{C})$$

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{D})$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} = \frac{p \cdot \Delta H_m}{R \cdot T^2} \quad (\text{E})$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{-\Delta H_m}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{F})$$

$$\log p = A - \frac{B}{t + C} \quad (\text{G})$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{H})$$

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (\text{CH})$$

$$c = a \cdot y^n + b \quad (\text{I})$$

$$c = \frac{c_s}{x^n} \cdot y^n = c_s \cdot \left(\frac{y}{x}\right)^n \quad (\text{J})$$

$$dm_{\text{vyparene}} = D \cdot \frac{1}{1-c} \cdot \frac{\delta c}{\delta y} \cdot \rho \cdot S \cdot dt, \quad (\text{K})$$

$$dm_{\text{vyparene}} = D \cdot \frac{1}{1-c_s} \cdot n \cdot \frac{c_s}{x} \cdot \rho \cdot S \cdot dt \quad (\text{L})$$

$$dm_{\text{akumulovae}} = S \cdot dx \cdot c_{STR} \cdot \rho \cdot S \cdot dx \quad (\text{M})$$

$$D \cdot \frac{1}{1-c_s} \cdot n \cdot \frac{c_s}{x} \cdot \rho \cdot S \cdot dt = \frac{c_s}{n+1} \cdot \rho \cdot S \cdot dx \quad (\text{N})$$

$$x = \sqrt{\frac{12 \cdot D \cdot t}{1-c_s}} \quad (\text{O})$$

$$c = c_s \cdot y^2 \cdot \frac{1-c_s}{12 \cdot D \cdot t}, \quad (\text{P})$$

$$x_{NEB} = x - y = \sqrt{\frac{12 \cdot D \cdot t}{1-c_s}} \left(1 - \sqrt{\frac{0,5 \cdot c_{MIN}}{c_s}} \right) \quad (\text{Q})$$

$$m_{VYP} = \frac{c_s}{3} \cdot \rho \cdot S \cdot \sqrt{\frac{12 \cdot D \cdot t}{1-c_s}} = 2 \cdot c_s \cdot \rho \cdot S \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{3 \cdot (1-c_s)}} \quad (\text{R})$$

$$k_{b1} \cdot LEL \langle c_{SKUT} \rangle k_{b2} \cdot UEL \quad (\text{S})$$

$$c_{SKUT} = c_s \quad (\text{T})$$

$$c_s = \frac{p_s}{p_{PRAC}} \cdot 100 \tag{U}$$

$$tg\alpha = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \left(\frac{dp}{dt}\right)_{MAX} \tag{V}$$

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{MAX} \cdot V^{1/3} = K_G, resp. K_{St} \tag{W}$$

$$E = \frac{C \cdot U^2}{2} \tag{X}$$

$$C = \frac{2 \cdot E}{U^2} \tag{Y}$$

Seznam použitých obrázků a tabulek

- Obr. 3.2.1 *K vysvětlení pojmu aktivační energie. A a B jsou reaktanty, C a D jsou produkty reakce. Reakční koordináta je směr přechodu reagujících částic z počátečního do konečného stavu, kdy energie reagujících částic se mění nejvýhodnějším způsobem. (Podle [6].)*
- Obr. 3.3.2 *Vypařování do klidného prostředí. (Podle [1].)*
- Obr. 3.5.1 *Časový průběh narůstání tlaku při výbuchu v závislosti na čase. (Podle [1].)*
- Obr. 3.5.2 *Výbuchová charakteristika směsi hořlavého prachu se vzduchem. (Podle [1].)*
- Obr. 3.5.3 *Výbuchová charakteristika směsi hořlavého plynu se vzduchem. (Podle [1].)*
- Obr. 3.5.4 *Vliv velikosti iniciační energie na meze výbušnosti. (Podle [1].)*
- Obr. 3.5.5 *Vliv velikosti počáteční teploty na koncentraci mezí výbušnosti. (Podle [1].)*
- Obr. 3.5.6 *Závislost maximálního výbuchového tlaku na počátečním tlaku pro Propan. (Podle [18].)*
- Obr. 3.5.7 *Závislost maximálního výbuchového tlaku na koncentraci směsi s ohledem k turbulenci pro Methan. (Podle [18].)*
- Obr. 3.5.8 *Závislost maximálního výbuchového tlaku na koncentraci směsi. (Podle [18].)*
- Obr. 3.6.1 *Závislost iniciační energie na koncentraci paliva. (Podle [8].)*
- Obr. 3.6.2 *Závislost koncentrace paliva na molární hmotnost při MIE. (Podle [8].)*
- Obr. 3.6.3 *Závislost iniciační energie (0,1-100 mJ) na tlaku u různých uhlovodíkových směsí. (Podle [8].)*
- Obr. 3.6.4 *Závislost iniciační energie na vzdálenosti elektrod. (Podle [11].)*
- Obr. 3.6.5 *Závislost průrazného napětí na vzdálenosti mezi elektrodami. (Podle [11].)*
- Obr. 3.6.6 *Závislost MIE na méně koncentrované směsi methan-vzduch. (Podle [14].)*
- Obr. 3.7.1 *Výbuchová komora Jet A. (Podle [8].)*
- Obr. 3.7.2 *Tlakový a teplotní průběh úspěšného vznícení směsi paliva se vzduchem. (Podle [8].)*
- Obr. 4.2.1 *Měřicí zařízení.*
- Obr. 4.2.2 *Experimentálně ověřené závislosti mezí výbušnosti pro dané energie (135 mJ a 392 mJ).*
- Obr. 4.2.3 *Závislost iniciační energie na meze výbušnosti pro Toluén.*
- Obr. 4.2.4 *Zkušební zařízení po výbuchu pro koncentraci kolem optima.*

Obr. 4.2.5 Zkušební zařízení po výbuchu pro koncentraci blížící se horní mezi výbušnosti.

Tab. 3.2.6 Fyzikální vlastnosti látek v homologických řadách sloučenin. (Podle [5].)

Tab. 3.6.1 Minimální iniciační energie látek. (Podle [10])

Tab. 3.6.2 Hodnoty kapacitní reaktance uložené na kondenzátoru v závislosti na napětí. (Podle [11].)

Tab. 4.2.2 Vypočtené hodnoty koncentrace Toluenu pro stanovení dolní meze výbušnosti.

Tab. 4.2.3 Vypočtené hodnoty koncentrace Toluenu pro stanovení horní meze výbušnosti.

Tab. 4.2.4 Naměřené hodnoty pro stanovení dolní meze výbušnosti při energii 135 mJ.

Tab. 4.2.5 Naměřené hodnoty pro stanovení dolní meze výbušnosti při energii 392 mJ.

Tab. 4.2.6 Naměřené hodnoty pro stanovení horní meze výbušnosti při energii 135 mJ.

Tab. 4.2.7 Naměřené hodnoty pro stanovení horní meze výbušnosti při energii 392 mJ.

Tab. 4.2.8 Naměřené a tabulkové hodnoty pro dolní a horní meze výbušnosti při dané energii.

Seznam příloh

- Příloha 1:** *Tab. 3.6.1 Minimální iniciační energie látek. (Podle [10].)*
- Příloha 2:** *Obr.3.7.4 Závislost iniciační energie na vzdálenosti elektrod (Podle [11].)*
- Příloha 3:** *Obr.3.6.5 Závislost průrazného napětí na vzdálenosti mezi elektrodami. (Podle [11].)*

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Rešerše.....	2
3	Teoretická část.....	3
3.1	Základní pojmy.....	3
3.2	Fyzikální vlastnosti látek a jejich hořlavost, výbušnost.....	4
3.2.1	Stupeň dělitelnosti.....	4
3.2.2	Skupenství hořlavin.....	4
3.2.3	Molární hmotnost.....	5
3.2.4	Energetický stav molekul.....	6
3.2.5	Tlak nasycených par a teplota varu.....	8
3.2.6	Fyzikální vlastnosti sloučenin v homologických řadách.....	10
3.3	Fyzikální podstata vypařování.....	12
3.3.1	Ideální a reálný plyn.....	12
3.3.2	Vypařování kapalin do nepohyblivého prostředí.....	13
3.4	Hořlavá kapalina.....	17
3.5	Základní poznatky o výbuchu.....	18
3.5.1	Výbuchová křivka a výbuchová charakteristika.....	19
3.5.2	Ovlivnění mezí výbušnosti.....	20
3.5.3	Ovlivnění průběhu výbuchu a maximálních výbuchových parametrů.....	22
3.6	Minimální iniciační energie (MIE).....	25
3.7	Hodnocení iniciačních vlastností v zahraničí pomocí přístroje Jet A.....	31
3.8	Metoda stanovení mezí výbušnosti plynů a par (Metoda B - autoklav).....	33
4	Experimentální část.....	35
4.1	Volba vhodné hořlavé látky.....	35
4.1.1	Toluen.....	35
4.2	Metodika stanovení dolní a horní meze výbušnosti.....	36
4.2.1	Popis výbuchové komory.....	36
4.2.2	Metodika laboratorního měření.....	37
4.2.3	Výpočet a výsledky laboratorního měření.....	38
4.2.4	Vyhodnocení naměřených výsledků a porovnání s jinými autory.....	43
5	Závěr.....	47
6	Seznam použité literatury.....	48

1 ÚVOD

Bezpečnost je bezesporu to nejdůležitější, co při práci s různými látkami musíme znát. Mezi látky, u nichž je nebezpečí požáru nebo výbuchu, můžeme zařadit hořlavé kapaliny, plyny i pevné látky, třaskaviny a látky, které samy nehoří a nevybuchují, ale mohou vzniklý požár silně podporovat. Otevřený plamen, statická elektřina, žhavá tělesa a horké předměty se mohou uplatnit jako příčiny požáru nebo výbuchu, při vzniku výbušných směsí se vzduchem, ve skladištích, při manipulaci a dopravě hořlavých látek apod. Tato nebezpečí je třeba vždy uvážit při práci s látkami nebezpečnými požárem nebo výbuchem.

Elektrická zařízení, nejen vadná elektrická instalace, ale i jiskření normálních vypínačů, osvětlovacích těles, motorů, statické elektřiny apod., může být příčinou vznícení hořlavých látek nebo výbušné směsi. Z toho důvodu, pro odhad nebezpečné situace v mnoha průmyslových odvětvích, je znalost minimální iniciační energie vznícení nezbytně nutná. Tato hodnota může určit možný rozsah nebezpečí a odtud i ochranné prostředky a opatření.

Minimální iniciační energie (MIE) je nejnižší nahromaděná elektrická energie v kondenzátoru, která je při vybití právě schopna vyvolat iniciaci nejsnadněji zápalné atmosféry při stanovených zkušebních podmínkách.

Z důvodu nedokončené revize vysokonapětového iniciačního zdroje (na VK 100), které se naši škole nepodařilo uskutečnit, budu ověřovat horní a dolní mez výbušnosti u vybrané látky na obdobném přístroji (VK 10) pro určenou energii.

Cílem této práce je tedy ověření horní a dolní meze výbušnosti u vybrané látky pomocí výbuchové komory VK 10, která je sestrojena pro potřeby Protivýbuchové laboratoře na VŠB - TU Ostrava, Fakulty bezpečnostního inženýrství. Na základě naměřených výsledků dojde k vyhodnocení a porovnání s jinými autory zabývající se touto problematikou.

2 REŠERŠE

DAMEC J.: *Protivýbuchová prevence*, Ostrava, 2005 [1]

Kniha je rozdělená do dvou částí, z nichž první část je věnována základním charakteristikám výbušných směsí, možnostem jejich ovlivnění a příkladům vzniků nebezpečných koncentrací těchto směsí v uzavřených a otevřených prostorech. V části druhé jsou pak shrnuty možnosti zabránění výbušných koncentrací směsí.

DAMEC, J a ŠIMANDL, L.: *Laboratorní praktikum protivýbuchové prevence technologických procesů*, Ostrava, 2005 [2]

Kniha popisuje metodiku stanovení technicko – bezpečnostních parametrů směsí.

SHEPHERD J. E., KROK J. CH., LEE J. J.: *Spark Ignition Energy Measurements in Jet A*, Graduate Aeronautical Laboratory California Institute of Technology, Pasadena, 2000 [8]

Studie zabývající se měřením vlivu iniciace par pohonných hmot v leteckém průmyslu v závislosti na změně tlaku a teploty.

ČSN EN 1839 – *Stanovení mezí výbušnosti plynů a par*. Český normalizační institut, 2003 [19]

Norma definuje standardní podmínky (zařízení a postup), za kterých se mají meze výbušnosti určovat. Není však možné navrhnout jednu metodu, která by byla vhodná pro všechny látky. Proto norma nabízí dvě metody, trubicovou metodu (metoda T) a metodu v autoklávu (metoda B).

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Základní pojmy (podle [3])

- Hořlavá látka: látka ve formě plynu, páry, kapaliny, pevné látky nebo jejich směsi, která, pokud dojde k iniciaci, může vyvolat exotermickou reakci s oxidačním prostředkem (nejčastěji se vzduchem).
- Výbuch: náhlá oxidace nebo rozkladná reakce vyznačující se vzrůstem teploty, tlaku nebo vzrůstem obou těchto veličin současně.
- Rozsah výbušnosti: rozsah koncentrace hořlavé látky ve vzduchu, při které může nastat výbuch.
- Meze výbušnosti: meze rozsahu výbušnosti.
- Dolní mez výbušnosti LEL (lower explosion limit): dolní mez rozsahu výbušnosti.
- Horní mez výbušnosti UEL (upper explosion limit): horní mez rozsahu výbušnosti.
- Bod vzplanutí FP (flash point): minimální teplota, za stanovených podmínek zkoušky, při které kapalina vytvoří dostatečné množství plynů nebo par, že se po aplikaci iniciačního zdroje okamžitě vzplane.
- Výbušná atmosféra (explosive atmosphere): směs vzduchu a hořlavých látek ve formě plynů, par, mlh nebo prachů při atmosférických podmínkách, ve které se po vzniku iniciace rozšíří hoření do celé nespálené směsi.
- Hybridní směs (hybrid mixture): směs vzduchu a hořlavých látek rozdílných fyzikálních stavů. (Např. směs metanu, uhelného prachu a vzduchu, nebo směs benzinových par a benzinových kapiček se vzduchem.)
- Minimální iniciační energie MIE (minimum ignition energy): nejnižší nahromaděná elektrická energie v kondenzátoru, která je při vybití právě schopna vyvolat iniciaci nejsnadněji zápalné atmosféry při stanovených zkušebních podmínkách.
- Výbuchové parametry: ukazatele výbušnosti stanovené standardizovanými zkušebními postupy.

3.2 Fyzikální vlastnosti látek a jejich hořlavost, výbušnost

Hořlavost, výbušnost, případně nehořlavost látek vyplývá z jejich chemické skladby. Kromě této skutečnosti je hořlavost látek ovlivněna i jejich fyzikálními vlastnostmi, nejvíce stupněm dělitelnosti, stupněm rozptýlení, modifikací, molární hmotností, energetickým stavem molekul, tlakem nasycených par a teplotou varu. [5]

3.2.1 Stupeň dělitelnosti

Stupeň dělitelnosti podstatně ovlivňuje hořlavost látek ve všech skupenstvích. Příkladem v tuhém skupenství bude kompaktní kus kovového hořčíku, který nelze zapálit malým plamenem, např. zápalkou. Stejný hořčík ve formě plíšku nebo drátku se zapaluje poměrně snadno a hoří rychle. Je-li hořčík ve formě prášku, hoří explozivně. Cit.[5]

Příkladem v kapalném skupenství poslouží motorová nafta, která nalitá do nádoby odhořívá poměrně klidně, zatím co rozprášená v Diesellově motoru hoří explozivně. Společnou podmínkou explozivního hoření uvedených příkladů v tuhém, kapalném i plynném skupenství je značné zvětšení povrchu hořlavé látky, vzestup obsahu energie a vysoký stupeň promísení s oxidačním činidlem, případně se vzdušným kyslíkem. Cit.[5]

3.2.2 Skupenství hořlavin

Skupenství hořlavin má podstatný vliv na jejich hořlavost. Reakční rychlost hořlavin klesá od plynného přes kapalné až k tuhému skupenství. Kapaliny se přívodem tepla nejprve vypařují a oxidační reakce probíhá v plynném skupenství. Vzniklé teplo poslouží k dalšímu odpařování kapaliny, případně k rozkladu hořlaviny za vzniku plynných produktů degradace. Cit.[5]

3.2.3 Molární hmotnost

Hořlavost chemických sloučenin závisí na prvkové skladbě jejich molekul. Klasické hořlaviny mají molekuly složené pouze z hořlavých prvků, např. methan, acetylen, benzen a další. [5]

Hořlavost sloučenin, jejichž molekuly vytvářejí prvky hořlavé i nehořlavé, závisí na množství a hmotnosti prvků, které se účastní stavby molekuly a na chemických vazbách mezi nimi. Obecně lze říci, že sloučeniny nebo jejich směsi jsou hořlavé, jestliže v nich převládají hořlavé prvky v množství i v hmotnosti. Přítomnost nehořlavých prvků v molekulách sloučenin snižuje hořlavost těchto sloučenin, případně je činí nehořlavými. Cit.[5]

Atom je nejmenší částice prvku, která jeví ještě všechny chemické vlastnosti prvku. Každý atom má vlastní vnitřní strukturu a je chemickými a běžnými fyzikálními metodami nerozložitelný. Jeho strukturu lze měnit pouze jadernými reakcemi. Molekula je nejmenší částice látky, která má chemické vlastnosti této látky a skládá se z určitého počtu stejných nebo různých atomů vzájemně vázaných chemickými vazbami. [6]

Molární hmotnost je fyzikální veličina, která udává hmotnost jednotkového látkového množství dané látky (tedy hmotnost 1 molu). [6]

Molární hmotnost lze určit ze vztahu:

$$M_m = \frac{m}{n}, \quad (A)$$

kde:

M_mmolární hmotnost [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]

mhmotnost [kg]

nlátkové množství [mol]

Mol je takové látkové množství, které obsahuje tolik základních částic (atomů, molekul, iontů,...), kolik atomů obsahuje 12 g uhlíku ^{12}C . Při vyjadřování látkového množství (a všech odvozených veličin) musíme vždy přesně určit, jaké základní částice máme na mysli. Veličiny vztažené na jednotku látkového množství se nazývají molární. Pomocí pojmu látkové množství definujeme molární hmotnost dané látky jako hmotnost jednoho molu čisté látky. [6]

Většina hořlavých kapalin tvoří uhlovodíky. Jsou to zejména představitelé alkoholů, např. methanol, ethanol, propanol, dále dimethylketon (aceton) a široký sortiment kapalných uhlovodíků, např. benzen, oktan. Nižší alkoholy se stoupající molekulovou hmotností, popř. se stoupajícím počtem OH – skupin stávají viskóznějšími a nakonec pevnými látkami. [5]

3.2.4 Energetický stav molekul

Průběh chemické reakce je ovlivněn energetickým stavem molekul a je vysvětlován pomocí teorie srážek. Podle této teorie chemická reakce je důsledkem srážek nejčastěji dvou molekul (částic) reagující látky. Chemická reakce probíhá řadou elementárních reakcí, kterých se účastní dva, případně tři partneři. Rychlost celkové reakce určuje nejpomalejší dílčí reakce. Cit.[5]

Nejdůležitější veličinou, která ovlivňuje rychlost reakce, je teplota. Empirické pravidlo říká, že zvýšením teploty reakčního prostředí o 10 °C se zvýší rychlost chemické reakce dva až čtyřikrát. Matematicky je vyjádřena závislost reakční rychlosti na teplotě tzv. Arrheniovou rovnicí, která udává závislost rychlostní konstanty na teplotě [5]:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}}, \quad (B)$$

kde:

A.....frekvenční faktor (počet srážek v jednotce objemu za jednotku času, které by mohly vést k uskutečnění chemické reakce)

k.....rychlostní konstanta

e.....základ přirozených logaritmů

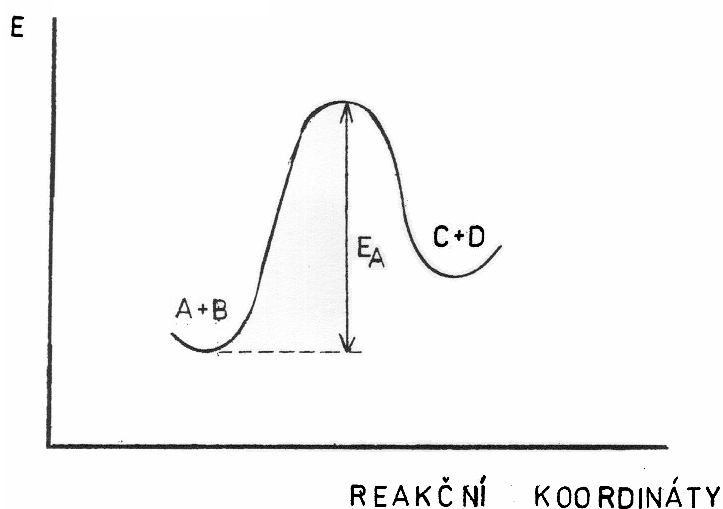
E_A.....aktivační energie [J.mol⁻¹]

R.....molární plynová konstanta [J.mol⁻¹.K⁻¹]

T.....absolutní teplota [K]

S rostoucí teplotou se zmenšuje hodnota výrazu E_A/RT , tím se zvyšuje hodnota **k** a tím i rychlost reakce. Je-li reakci uvolněná energie tak veliká, že převyšuje hodnotu aktivační energie sousedních molekul, dochází k explozi. Ukazatelem reakční připravenosti molekuly je její obsah energie. Pro reakci jsou připravené takové částice, které mají určité množství energie navíc – mají tzv. aktivační energii E_A. [5]

Fyzikální výklad Arrheniovy rovnice vyplývá ze srážkové teorie reakčních rychlostí. Podle této teorie mohou molekuly zreagovat jen tehdy, mají-li při vzájemné srážce dostatečnou kinetickou energii. Pokud je jejich energie menší, srážka je neúčinná. Jedině tehdy, je-li kinetická energie molekul při srážce větší než aktivační energie E_A , bude srážka účinná a dojde k chemické přeměně. Grafické znázornění této představy je uvedeno na obr. 3.2.1. [6]



Obr.3.2.1 K vysvětlení pojmu aktivační energie. A a B jsou reaktanty, C a D jsou produkty reakce. Reakční koordináta je směr přechodu reagujících částic z počátečního do konečného stavu, kdy energie reagujících částic se mění nejvýhodnějším způsobem. (Podle [6].)

Na obr. 3.2.1 je na ose y vynesena energie soustavy, na ose x jsou tzv. reakční koordináty. Reaktanty jsou označeny A a B. Aby molekula A zreagovala s molekulou B, musí dojít ke srážce obou molekul, celková energie při srážce musí být dostatečná k překonání energetického valu (bariéry) znázorněného na obrázku. Molekuly A a B mají zpočátku energii odpovídající výchozímu stavu, srážkou získají další energii. Pokud je celková energie dostatečná k dosažení maxima, dojde ke vzniku tzv. aktivovaného komplexu. [6]

Aktivovaný komplex je adiční komplex, ve kterém již došlo k částečnému přeskupení energie mezi reagujícími molekulami a k částečnému přeskupení vazebných sil. Aktivovaný komplex představuje přechodový (nestálý) stav, který se přemění buď na produkty C a D nebo se vrátí do původního stavu molekul A a B. [6]

Řada oxidačních reakcí probíhající formou rozvětvených řetězových reakcí jsou příčinou explozí. Řetězové reakce jsou zvláštním případem reakcí následných, při nichž vzniká konečný produkt a současně i meziprodukt, který opětovně vyvolává další reakci. [5]

3.2.5 Tlak nasycených par a teplota varu

V případě jednosložkové soustavy se tlak par, které jsou při dané teplotě v rovnováze s kapalinou (var/kondenzace) nebo tuhou látkou (sublimace/desublimace), nazývá tlak nasycených par (tlak sytých par, tenze par). Sytá pára (či nasycená pára) je pára, která je v termodynamické rovnováze s kapalinou o stejné teplotě a tlaku. Jedná se o dynamickou rovnováhu, při které je vypařená látka přesně nahrazena zkondenzovanou (počet molekul opouštějících hladinu je roven počtu molekul, které se do kapaliny vrací). Čím je tlak par vyšší, tím je látka těkavější. Tlak nasycených par závisí na teplotě. Neprobíhá-li v soustavě za daných podmínek žádný samostatný děj spojený s výměnou energie, je soustava v rovnovážném stavu. [6]

Teplota varu - teplota, při níž tlak nasycené páry je roven vnějšímu tlaku, jemuž je látka vystavena. Za teploty varu probíhá vypařování v celém objemu (var). Teplota varu stoupá s rostoucím tlakem.

Bod varu - charakterizuje fázový přechod kapalina – plyn. U čisté látky je bod varu dán dvojicí hodnot teplota varu – tlak varu. U směsi je bod varu určen teplotou varu, tlakem varu a složením kapalné fáze.

Je-li soustava ve stavu fázové rovnováhy, říkáme v soustavě přítomným fázím **koexistující fáze**. Kapalina o daném složení je při tlaku varu a tomu odpovídající teplotě varu ve fázové rovnováze se svou parou. [6]

Teoreticky odvozená závislost tlaku na koexistujících fázích na teplotě

Dvě fáze jsou spolu v rovnováze pouze za předpokladu rovnováhy teplotní i tlakové. V případě jednosložkové soustavy mohou být při dané teplotě dvě fáze v rovnováze pouze za určitého tlaku. Clapeyronova rovnice udává vztah mezi rovnovážnou teplotou a tlakem ($p = f(T)$) fázových rozhraní s-g, s-l, l-g. Clapeyronova rovnice v diferenciálním tvaru [6]:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m}, \quad (C)$$

kde:

$\Delta V_m = V_m^{II} - V_m^I$, rozdíl molárních objemů obou fází (molární objemy nebývají tabelované => zavádí se) [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

$\Delta S_m = S_m^{II} - S_m^I$, rozdíl molárních entropií [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]

$\Delta H_m = \frac{\Delta S_m}{T} = H_m^{II} - H_m^I$, tzv. latentní teplo fázové přeměny [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

p...relativní rovnovážný tlak [Pa]

T...teplota [K]

Často se zanedbává závislost latentních tepel a molárních objemů na teplotě.

Claperonova rce v integrálním tvaru:

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (D)$$

Je-li jednou z fází v rovnováze plynná fáze, lze Clapeyronovu rovnici zjednodušit:

=> Clausiova-Clapeyronova rovnice v diferenciálním tvaru:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} = \frac{p \cdot \Delta H_m}{R \cdot T^2} \quad (E)$$

Clausiova-Clapeyronova rovnice v integrálním tvaru:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{-\Delta H_m}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (F)$$

Rovnici Clausius – Clapeyronovou lze použít k výpočtu závislosti tenze nasycené páry na teplotě a k výpočtu teploty varu. Srovnání teplot varu různých kapalin při stálém vnějším tlaku nebo srovnání tenzi nasycených par při konstantní teplotě poskytuje informace o tendenci kapalin k vypařování. [6]

Je-li teplota kapaliny v dané technologii jiná než teplota, pro kterou je uvedena tenze par v bezpečnostním listu, musí se tenze par přepočítat na provozní teplotu kapaliny. Závislost tenze par na teplotě je nejjednodušeji vyjádřena Antoineovou rovnicí, která může mít různé podoby [3], např.:

$$\log p = A - \frac{B}{t + C} \quad , \quad (G)$$

kde:

p.....je tenze par [kPa]

t.....teplota [$^{\circ}\text{C}$]

A, B, C....látkové konstanty

A, B a C jsou konstanty této rovnice a jsou uvedeny pro většinu běžných hořlavých kapalin v tabulce C.2. [3]

Clausius - Clapeyronová rovnice je často používána jako prvotní odhad, Antoineová slouží pro její větší přesnost. Antoineová rovnice udává empirický termodynamický vztah, který nejlépe reprezentuje závislost tlaku par na teplotě. [6]

3.2.6 Fyzikální vlastnosti sloučenin v homologických řadách

Ze sledování fyzikálních vlastností kapalin homologické řady plyne, že první člen řady má nejmenší molární hmotnost, nejnižší bod varu, nejmenší měrnou hmotnost a největší tenzi nasycené páry (Tab. 3.2.6). Každý následující člen homologické řady se liší od předcházejícího o přírůstek CH_2 a v souvislosti s tím se liší i molární hmotnost o 14. Zvyšováním molární hmotnosti homologů se zvyšuje jejich bod varu a měrná hmotnost, snižuje se tenze par nad kapalinou a numericky roste hodnota teploty vzplanutí. Cit.[5]

Název sloučeniny	Chemický vzorec	Molární hmotnost [g/mol]	Měrná hmotnost [kg/m ³]	Teplota varu [°C]	Tenze nasycených par [Pa]	Teplota vzplanutí [°C]
Benzen	C ₆ H ₆	78	879	80,1	9971	- 14
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	92	866	110,6	2973	0
P-xylen	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106	861	138,3	1466	24
Methanol	CH ₃ OH	32	791	64,7	11820	7
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46	789	78,4	5865	11
Propanol	C ₃ H ₇ OH	60	804	97,8	1933	20

Tab. 3.2.6 Fyzikální vlastnosti látek v homologických řadách sloučenin. (Podle [5].)

Z uvedených poznatků lze vyvodit následující zákonitosti:

- Prvý člen homologické řady má nejnižší teplotu vzplanutí při porovnání s dalšími členy.
- Teplota vzplanutí se zvyšuje se zvyšováním molární hmotnosti kapalin.
- Teplota vzplanutí se zvyšuje se zvyšováním měrné hmotnosti kapalin.
- Teplota vzplanutí kapalin se zvyšuje se zvyšováním jejich teploty varu. Cit.[6]

Výše uvedené pravidlo platí pouze pro sloučeniny v homologických řadách. Teplotu vzplanutí ovlivňují nejen fyzikální vlastnosti, ale i jejich chemický charakter. [6]

3.3 Fyzikální podstata děje vypařování

3.3.1 Ideální a reálný plyn

Objem plynu závisí na druhu plynu, látkovém množství a vnějších podmínkách (teplotě a tlaku). Ze zkušenosti je známo, že objem plynu je tím větší, čím větší je jeho látkové množství, čím větší je teplota a čím nižší je tlak. Cit.[6]

Objem plynu při daných podmínkách je možno určit experimentálně nebo výpočtem. Výpočet je pro známé množství daného plynu při známých stavových veličinách prováděn dle stavových rovnic. Tyto rovnice umožňují řešit i úlohy obrácené, výpočet tlaku, teploty či množství plynu při znalosti ostatních parametrů. Při popisu vlastností plynu se velmi brzy zjistilo, že některé odvozené závislosti jsou platné jen za určitých podmínek. Za těchto podmínek jsou platné pro všechny plyny (byl definován pojem ideálního plynu). [6]

Pro ideální plyn platí : [6]

- částice plynu mají určitou hmotnost, avšak jejich vlastní objem lze proti celkovému objemu soustavy zanedbat (plyn = soustava hmotných bodů).
- vzhledem k velkým vzdálenostem mezi částicemi plynu lze zanedbat přitažlivé (kohezní) síly a elektrostatické síly.
- částice se pohybují chaoticky (žádný směr není preferován) a rovnoměrně vyplňují prostor.

Ideální plyn si můžeme představit jako velké množství dokonale pružných bodových částic.

Stavová rovnice ideálního plynu [6]:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad , \quad (H)$$

kde:

p.....tlak [Pa]

V....objem [m³]

n.....látkové množství [mol]

T....termodynamická teplota [K]

R....molární plynová konstanta $R = 8,315 \text{ [J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}]$

Při podrobném experimentálním vyšetřování stavového chování nejrozličnějších plynů v širokém rozmezí tlaků a teplot se ukázalo, že stavová rovnice ideálního plynu nevystihuje skutečné chování v celém rozmezí tlaků a teplot. Odchylky od stavové rovnice ideálního plynu jsou tím znatelnější, čím větší jsou tlaky a čím nižší je teplota plynu. Příčinou odchylek chování reálných plynů od ideálních jsou existující přitažlivé síly mezi jednotlivými částicemi plynu a vlastní objem částic plynu, na něž se u ideálního plynu nebere zřetel. [6]

Nejsou-li splněny podmínky pro platnost rovnice ideálního plynu, používá se stavových rovnic reálných plynů. Stavová rovnice reálného plynu (van der Waalsova) [6]:

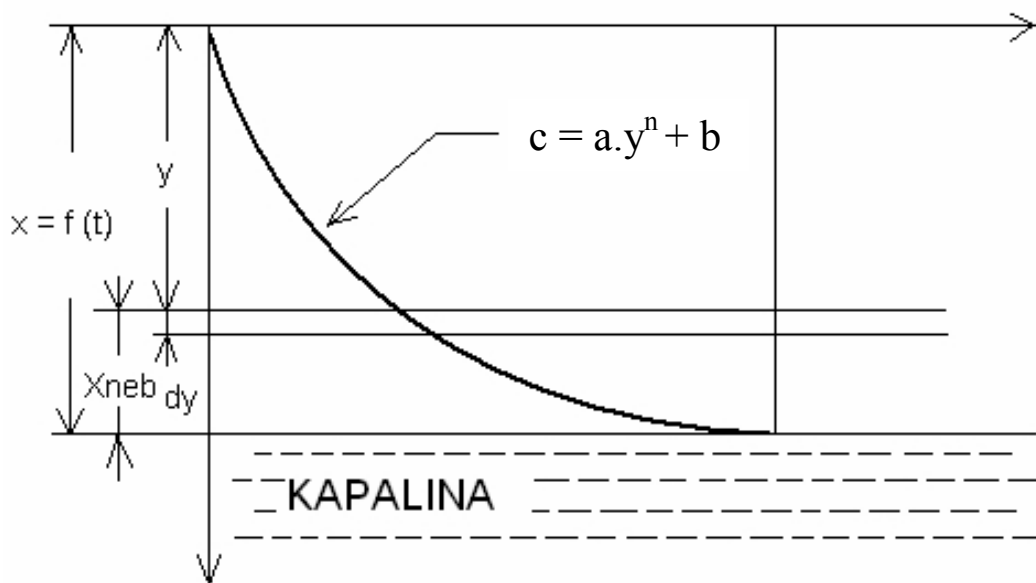
$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T, \quad (\text{CH})$$

kde:

- konstanta **a** závisí na přitažlivých silách mezi částicemi plynu (v kapalinách je důsledkem těchto sil povrchové napětí) [$\text{m}^6 \text{mol}^{-2}$]
- konstanta **b** závisí na jejich objemu (na odpuzivých silách na krátkou vzdálenost) [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$]

3.3.2 Vypařování kapalin do nepohyblivého prostředí

Při vypařování kapaliny do nepohyblivého prostředí se jedná o molekulární difúzi. Je to poměrně pomalý děj, který neumožňuje šíření par kapaliny na větší vzdálenosti a tím vytváření místních výbušných koncentrací. V tomto případě je důležitý způsob rozdělení koncentrace par nad hladinou hořlavé kapaliny v závislosti na teplotě a na době vypařování, možné rozměry zóny s nebezpečnou koncentrací a množství vypařené kapaliny. [1]



Obr. 3.3.2 Vypařování do klidného prostředí. (Podle [1].)

Obr. 3.3.2. nám udává závislost změny koncentrace par nad hladinou hořlavé kapaliny. Počátek souřadného systému x-y je umístěn ve vzdálenosti x od hořlavé kapaliny, přičemž platí, že ve vzdálenosti x je koncentrace par hořlavé kapaliny rovna nule. Na osu x jsou vyneseny koncentrace par hořlavé kapaliny. Na osu y jsou vynášeny vzdálenosti od počátku souřadného systému. Hladina kapaliny je ve vzdálenosti x = y. [1]

Změnu koncentrace nad hladinou je možno popsat závislostí:

$$c = a \cdot y^n + b, \quad (I)$$

kde:

c.....koncentrace par v uvažovaném bodě nad hladinou hořlavé kapaliny [obj. %]

y.....vzdálenost uvažovaného bodu od počátku souřadného systému [m]

a, b.....konstanty, které lze určit z okrajových podmínek:

při y = 0 je c = c₀ = 0, tedy b = 0

při y = x je c = c_s, tedy c_s = a . xⁿ, neboli a = c_s / xⁿ.

Dosazením do výrazu pro koncentraci par nad hladinou dostaneme:

$$c = \frac{c_s}{x^n} \cdot y^n = c_s \cdot \left(\frac{y}{x} \right)^n, \quad (J)$$

kde:

c_skoncentrace nasycených par hořlavé kapaliny [obj. %]

yvzdálenost uvažovaného bodu od počátku souřadného systému [m]

xvzdálenost od povrchu kapaliny po bod, kde je koncentrace par kapaliny
rovna nule [m]

Výška nulové koncentrace par nad hladinou hořlavé kapaliny se mění v závislosti na teplotě a na době vypařování.

Abychom zavedli závislost koncentrace par c a vzdálenosti x na čase t , $c = f(x,y)$, sestavíme diferenciální rovnici, kde porovnáme:

$$dm_{\text{VYPAŘENÉ}} = dm_{\text{AKUMULOVANÉ}},$$

kde:

$dm_{\text{VYPAŘENÉ}}$množství vypařené kapaliny z hladiny [kg]

$dm_{\text{AKUMULOVANÉ}}$množství par, které se nacházejí ve vzduchu nad hladinou kapaliny
[kg]

Vypařené množství kapaliny z volného povrchu podle Fickova zákona s uvažováním opravy na konvektivní difúzi podle Stefana:

$$dm_{\text{vyparene}} = D \cdot \frac{1}{1-c} \cdot \frac{\delta c}{\delta y} \cdot \rho \cdot S \cdot dt, \quad (K)$$

kde:

Ddifúzní koeficient par kapaliny ve vzduchu s opravou na teplotu [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

ρměrná hmotnost par kapaliny v [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

$\delta c / \delta y$koncentrační spád (gradient) [obj. %. m^{-1}]

Svelikost výparného povrchu [m^2]

dtčasový úsek, kdy pozorujeme vypařování [h]

Hodnotu koncentračního gradientu získáme první derivací funkce koncentrace. Výsledný tvar pro množství vypařené kapaliny z hladiny pak bude po dosazení do (K):

$$dm_{\text{vyparene}} = D \cdot \frac{1}{1 - c_s} \cdot n \cdot \frac{c_s}{x} \cdot \rho \cdot S \cdot dt \quad (\text{L})$$

Množství par nacházejících se ve vzdušném prostoru nad hladinou kapaliny za předpokladu, že za časový úsek dt se změnil výška oblasti par o dx , vyjádříme rovnicí:

$$dm_{\text{akumulovane}} = S \cdot dx \cdot c_{STR} \cdot \rho \cdot S \cdot dx, \quad (\text{M})$$

kde:

c_{STR}střední (průměrná) koncentrace par nad hladinou [obj. %]

Za předpokladu $dm_{\text{VYPAŘENÉ}} = dm_{\text{AKUMULOVANÉ}}$ pak dostáváme dostáváme:

$$D \cdot \frac{1}{1 - c_s} \cdot n \cdot \frac{c_s}{x} \cdot \rho \cdot S \cdot dt = \frac{c_s}{n + 1} \cdot \rho \cdot S \cdot dx \quad (\text{N})$$

Integrací, úpravou rovnice a dosazením do rovnice (I), přičemž pro ropu a ropné produkty se $n = 2$, dostáváme výraz pro x a c :

$$x = \sqrt{\frac{12 \cdot D \cdot t}{1 - c_s}} \quad (\text{O})$$

$$c = c_s \cdot y^2 \cdot \frac{1 - c_s}{12 \cdot D \cdot t}, \quad (\text{P})$$

kde:

xvzdálenost od povrchu kapaliny, kde je koncentrace par kapaliny rovná nule
[m]

tdoba vypařování kapaliny [h]

ckoncentrace par ve vzdálenosti y (od počátku souřadného systému) [obj. %]

c_skoncentrace nasycených par hořlavé kapaliny při dané teplotě kapaliny
[obj. %]

Nebezpečná výška nad hladinou hořlavé kapaliny x_{NEB} , kde je koncentrace vyšší než 0,5.LEL, se stanoví tak, že se nejprve podle vztahu (O) vypočítá x a ze vztahu (P) pak y :

$$x_{NEB} = x - y = \sqrt{\frac{12 \cdot D \cdot t}{1 - c_S}} \left(1 - \sqrt{\frac{0,5 \cdot c_{MIN}}{c_S}} \right) \quad (Q)$$

Dosadíme-li za x do rovnice (L) nebo (M), obdržíme vzorec pro vypařené množství ve tvaru:

$$m_{VYP} = \frac{c_S}{3} \cdot \rho \cdot S \cdot \sqrt{\frac{12 \cdot D \cdot t}{1 - c_S}} = 2 \cdot c_S \cdot \rho \cdot S \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{3 \cdot (1 - c_S)}} \quad (R)$$

3.4 Hořlavá kapalina

Hořlavá kapalina je kapalina, suspenze nebo emulze, splňující při atmosférickém tlaku 101 kPa podmínky stanovené příslušnou státní normou (tj. zejména bod vzplanutí nejvýše 250 °C) [13]. Rozdělují se podle bodu vzplanutí ve °C do čtyř tříd nebezpečnosti:

- I. třída nebezpečnosti (teplota vzplanutí do 21°C),
- II. třída nebezpečnosti (nad 21°C do 55°C),
- III. třída nebezpečnosti (nad 55°C do 100°C),
- IV. třída nebezpečnosti (nad 100°C do 250°C). [13]

U kapalin má vliv na vytváření výbušné směsi velikost výparné plochy, pracovní teplota, rozstřík kapaliny. [1]

Vytváření nebezpečné koncentrace hrozí, jestliže:

$$k_{b1} \cdot LEL < c_{SKUT} < k_{b2} \cdot UEL, \quad (S)$$

kde:

k_{b1}, k_{b2}, \dots bezpečnostní koeficienty

LEL, UEL...dolní a horní mez výbušnosti v [obj. %] nebo v $[g \cdot m^{-3}]$

c_{SKUT} ...skutečná koncentrace v [obj. %] nebo $[g \cdot m^{-3}]$

V uzavřeném zařízení nebo nádrži se skutečná koncentrace par hořlavé kapaliny rovná koncentraci nasycených par:

$$C_{SKUT} = C_S, \quad (T)$$

kde:

c_S ...koncentrace nasycených par hořlavé kapaliny [obj. %]

Koncentrace nasycených par se vypočítá:

$$C_S = \frac{P_s}{P_{PRAC}} \cdot 100, \quad (U)$$

kde:

p_S ...tlak nasycených par kapaliny při dané teplotě [Pa]

p_{PRAC} ...pracovní tlak [Pa]

Rozsah výbušnosti daný dolní a horní mezí výbušnosti zvětšený na každou stranu o Δt udává rozsah nebezpečí. Bezpečnostní hodnota Δt je $10^\circ C$. [1]

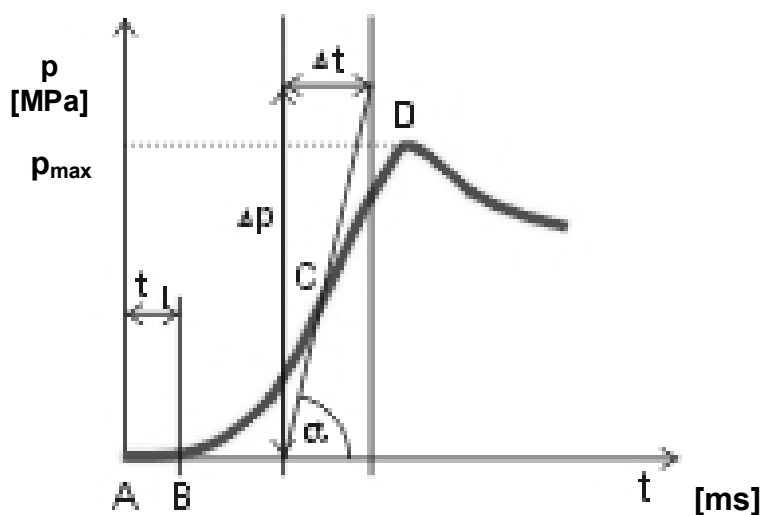
3.5 Základní poznatky o výbuchu

Výbuch na bázi hoření, tedy chemicko-fyzikální je za určitých podmínek možný všude tam, kde se vyskytuje hořlavý soubor za přítomnosti dostatečně silného iniciačního zdroje. Hořlavým souborem je myšlená směs hořlavého plynu, páry či mlhy hořlavé kapaliny nebo hořlavého prachu, a oxidačního prostředku. [1]

Látky z hlediska chování při úniku a nebezpečí vzniku požáru i výbuchu jsou charakterizovány fyzikálně chemickými vlastnostmi a tzv. technicko-bezpečnostními parametry (požárně technické charakteristiky). [1]

3.5.1 Výbuchová křivka a výbuchová charakteristika

Po iniciaci výbušné směsi se v důsledku exotermické reakce hoření vyvíjí větší množství tepla než je odváděno. V uzavřeném prostoru se nárůst teploty projeví zvýšením tlaku. Po iniciaci v bodě A uplyne doba t_1 než se projeví narůstání tlaku. Je to přípravná doba výbušné směsi k hoření. Od bodu B dochází k narůstání tlaku. V důsledku zvyšování teploty se reakční rychlost zvyšuje až do bodu C, kde je rychlost narůstání výbuchového tlaku nejvyšší. Od bodu C do bodu D se rychlost narůstání výbuchového tlaku zmenšuje v důsledku ubývání reakčních složek, až v bodě D je nulová. Od bodu D tlak klesá vlivem snižování teploty spalin a kondenzace par. Závislost tlaku na čase při výbuchu v uzavřeném objemu se nazývá **výbuchová křivka** (Obr. 3.5.1). [1]



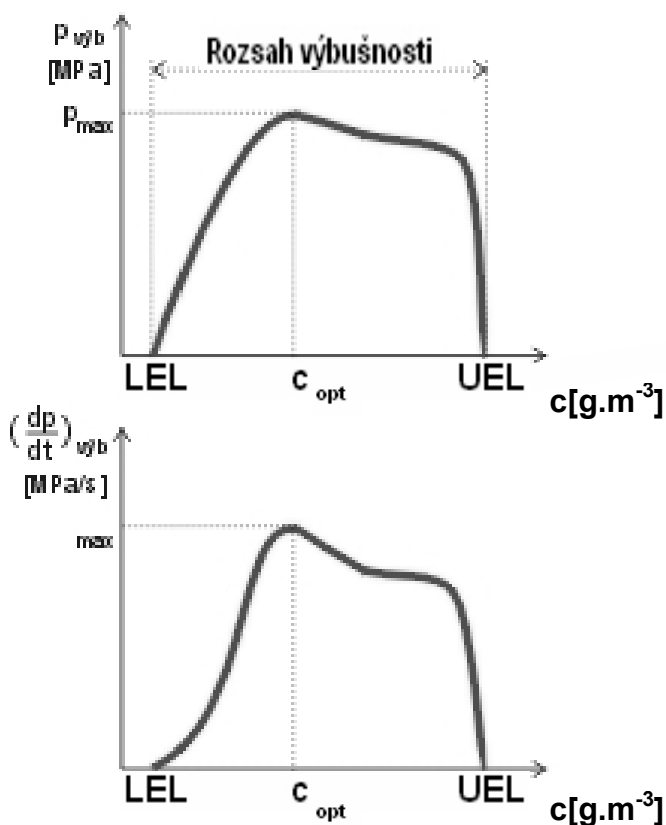
Obr.3.5.1 Časový průběh narůstání tlaku při výbuchu v závislosti na čase. (Podle [1].)

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \left(\frac{dp}{dt} \right)_{MAX} , \quad (V)$$

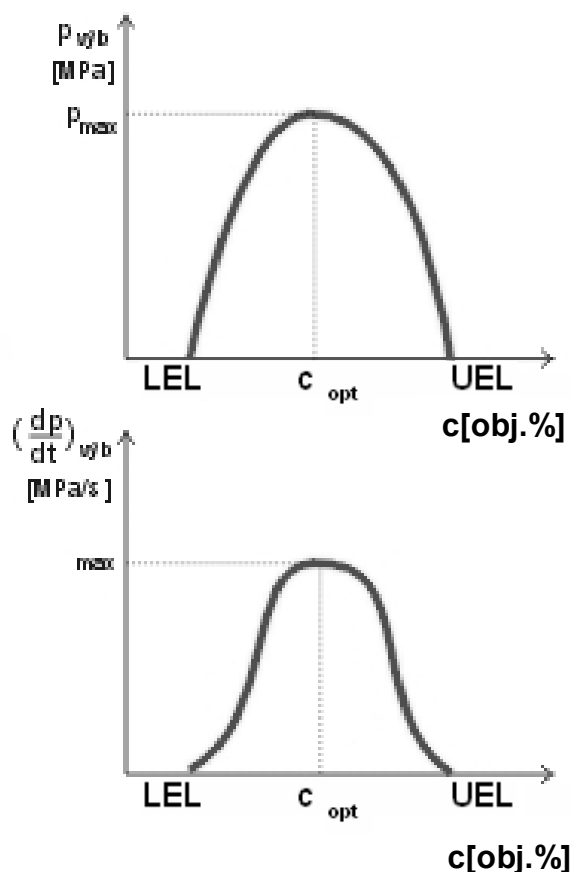
kde:

$\operatorname{tg} \alpha$ směrnice tečny v bodě C vyjadřuje velikost narůstání výbuchového tlaku
[MPa.s⁻¹]

Tvar výbuchové křivky, a tím také hodnoty $p_{\text{výb}}$ a $(dp/dt)_{\text{výb}}$, se výrazně mění s koncentrací výbušné směsi (Obr. 3.5.2, Obr. 3.5.3). Nejvyšších hodnot je dosaženo při optimální koncentraci c_{opt} . Se zvyšováním nebo snižováním koncentrace se výbuchové parametry snižují až k mezím LEL a UEL. Tyto meze ohraničují rozsah výbušnosti. [1]



Obr. 3.5.2 Výbuchová charakteristika směsi hořlavého prachu se vzduchem. (Podle [1].)



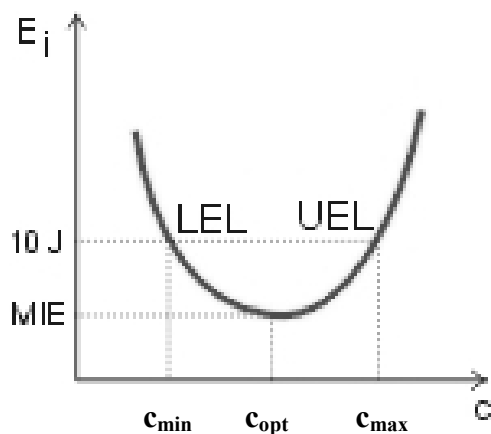
Obr. 3.5.3 Výbuchová charakteristika směsi hořlavého plynu se vzduchem. (Podle [1].)

3.5.2 Ovlivnění mezí výbušnosti

Meze výbušnosti mají velký praktický význam, protože složí zejména ke stanovení prostředí s nebezpečím výbuchu a tím upozorňují na hrozící nebezpečí. Dolní mez výbušnosti LEL značí nedostatek hořlavé látky, horní mez výbušnosti UEL pak nedostatek oxidačního prostředku. [1]

Velikost iniciační energie E_i

S rostoucí energií se rozšiřují meze výbušnosti, zejména se posouvá UEL k vyšším hodnotám (Obr. 3.5.4). [1]



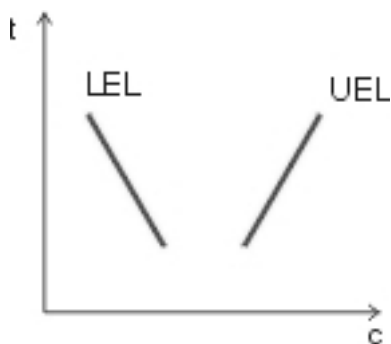
Obr. 3.5.4 Vliv velikosti iniciační energie na meze výbušnosti. (Podle [1].)

Počáteční tlak v okamžiku iniciace $p_{poč}$

S rostoucím tlakem se zvyšuje UEL (LEL jen nepatrně). S klesajícím se zužuje rozsah výbušnosti, u některých směsí se oblast uzavírá takže při určitém tlaku ji nelze iniciovat. Podtlak lze chápat jako protivýbuchové opatření. [1]

Počáteční teplota

S rostoucí teplotou se rozsah výbušnosti rozšiřuje (Obr. 3.5.5). LEL se snižuje, UEL se zvyšuje. Závislost je lineární, ale směrnice přímky není pro všechny látky stejná. Platí empiricky stanovené rovnice, pomocí nichž lze orientačně vliv teploty vypočítat. [1]



Obr. 3.5.5 Vliv velikosti počáteční teploty na koncentraci mezí výbušnosti. (Podle [1].)

Vlhkost

U směsi plynů se vzduchem ovlivní rozsah výbušnosti nepatrně. Největší rozsah má suchá směs. Vlhkost je proměnná (může vyschnout). [1]

Obsah kyslíku

S rostoucím obsahem O₂ se UEL výrazně posouvá k vyšším hodnotám. UEL představuje nedostatek O₂. LEL zůstane neovlivněna, protože dolní mez závisí na množství hořlavé látky. [1]

3.5.3 Ovlivnění průběhu výbuchu a maximálních výbuchových parametrů

Výbuchové parametry představují ukazatele výbušnosti a patří mezi ně výbuchový tlak $p_{výb}$ a rychlost narůstání výbuchového tlaku $(dp / dt)_{výb}$. [1]

Tvar a velikost objemu výbuchového prostoru

Nádoby jsou kubické a podlouhlé. Kubická nádoba má délku l menší nebo rovnou dvěma průměrům d : $l \leq 2d$. S rostoucím objemem nádoby klesá rychlost narůstání výbuchového tlaku. Tuto závislost popisuje u kubických nádob tzv. kubický zákon [1]:

$$\left(\frac{dp}{dt} \right)_{MAX} \cdot V^{1/3} = K_G, \text{ resp. } K_{St} \quad , \quad (W)$$

kde:

$(dp / dt)_{max}$maximální rychlost narůstání výbuchového tlaku [MPa.s⁻¹]

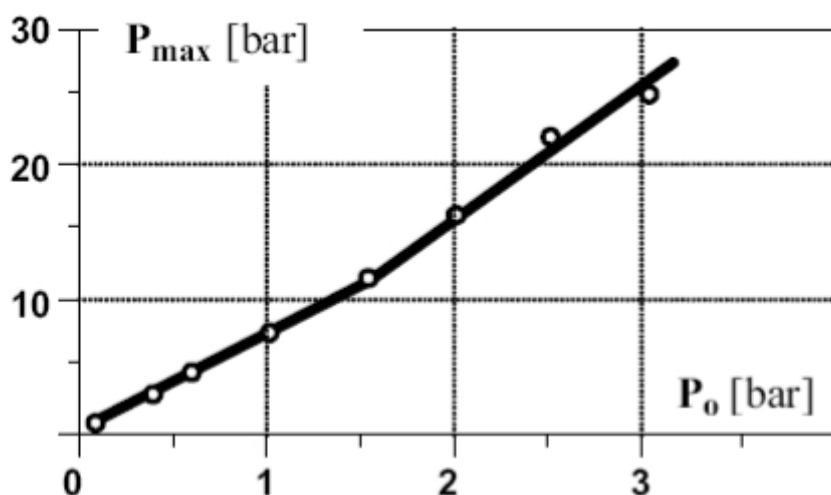
Vobjem nádoby [m³]

K_G, K_{Sr}kubická konstanta pro plyny resp. pro prachy [MPa.m.s⁻¹]

Maximální výbuchový tlak se s rostoucím objemem nemění. U podlouhlých nádob a u potrubí kubický zákon neplatí. S rostoucí délkou nádoby a potrubí se zvyšují maximální výbuchové parametry. [1]

Počáteční tlak

Počáteční tlak neovlivní optimální koncentraci. Maximální výbuchové parametry se s rostoucím počátečním tlakem rovnoměrně zvyšují (Obr. 3.5.6). Je tomu tak proto, že se zvětšuje množství směsi o optimální koncentraci. [1]



Obr. 3.5.6 Závislost maximálního výbuchového tlaku na počátečním tlaku pro Propan. (Podle [18].)

Počáteční teplota

Zvýšení počáteční teploty způsobí zvýšení maximální rychlosti narůstání výbuchového tlaku. (Reakční rychlost s teplotou roste.) [1]

Iniciační energie

S rostoucí iniciační energií se zvyšuje zejména maximální rychlost narůstání výbuchového tlaku. Nízkou iniciační energií se některé směsi nedají iniciovat. [1]

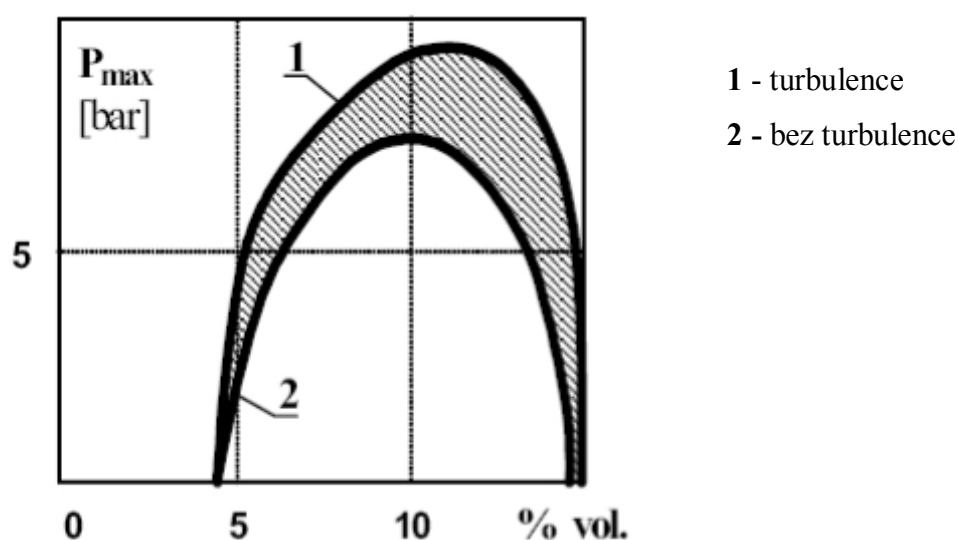
Obsah kyslíku

Zvýšený obsah kyslíku způsobí zvýšení výbuchových parametrů s výjimkou spodní meze výbušnosti, která zůstane neovlivněna. (Horní mez výbušnosti se výrazně zvyšuje.) V důsledku většího množství reagující látky je teplota plamene vyšší. Proto se zvyšují také výbuchové parametry. [1]

Turbulence

Při proudění směsí výbušných plynů, která není v klidu, dochází k turbulenci. Při obtékání plynů okolo překážek v dráze šíření plamene dochází k turbulentním změnám. Tyto změny značně ovlivňují výbuchové parametry a to zejména velikost maximálního výbuchového tlaku. Čelo plamene v turbulenci nezaujímá kulový tvar, jako za ideálních podmínek, ale je značně roztrhané. Dochází zde k dokonalejšímu mísení čerstvé neshořelé směsi než při šíření plamene za ideálních podmínek. [1]

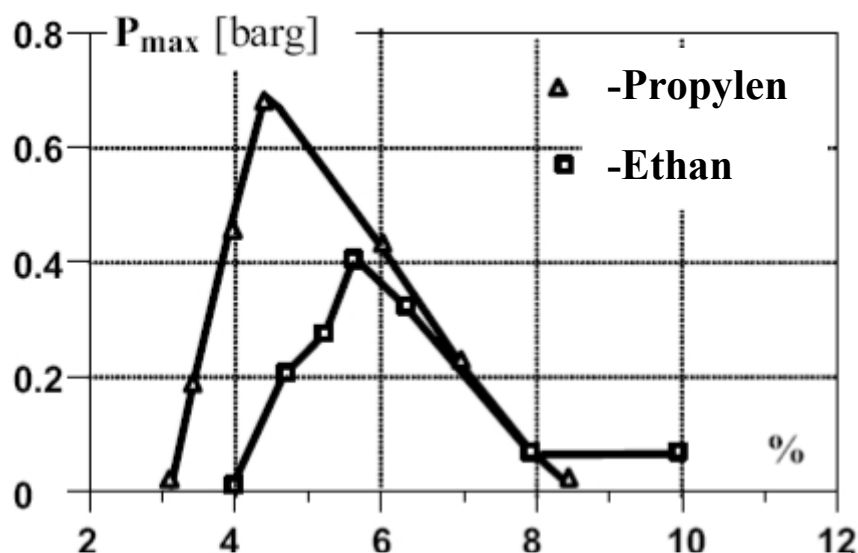
Obr. 3.5.7 ukazuje závislost maximálního výbuchového tlaku na koncentraci směsi pro Methan při turbulenci směsi a bez turbulence. Vlivem turbulence dochází ke zvýšení maximálního výbuchového tlaku. [18]



Obr. 3.5.7 Závislost maximálního výbuchového tlaku na koncentraci směsi s ohledem k turbulenci pro Methan. (Podle [18].)

Koncentrace

Největší maximální výbuchový tlak pro jednotlivé plynové směsi nastane ve stechiometrické koncentraci nebo mírně vyšší (Obr. 3.5.8.). [18]



Obr. 3.5.8 Závislost maximálního výbuchového tlaku na koncentraci směsi. (Podle [18].)

3.6 Minimální iniciační energie (MIE)

Minimální iniciační energie (MIE) je nejmenší energie kapacitní jiskry, která je schopna zapálit nejsnadněji iniciovatelnou (stechiometrickou) směs hořlavé látky (plyn, pára, prach) ve směsi s oxidačním prostředkem. [8]

Hodnoty MIE jsou důležité pro posuzování potenciálního nebezpečí iniciace hořlavých plyných směsí elektrostatickými a indukovanými výboji. Hodnota MIE je rovněž podkladem pro zařazení látky do třídy jiskrové citlivosti. [3]

Změnou velikosti náboje, kapacity, vzdálenosti elektrod se mění hodnota MIE. Iniciace výbušného souboru je proces, kdy vlivem působení iniciačního zdroje na hořlavou látku, dojde k jejímu hoření nebo explozi. [9]

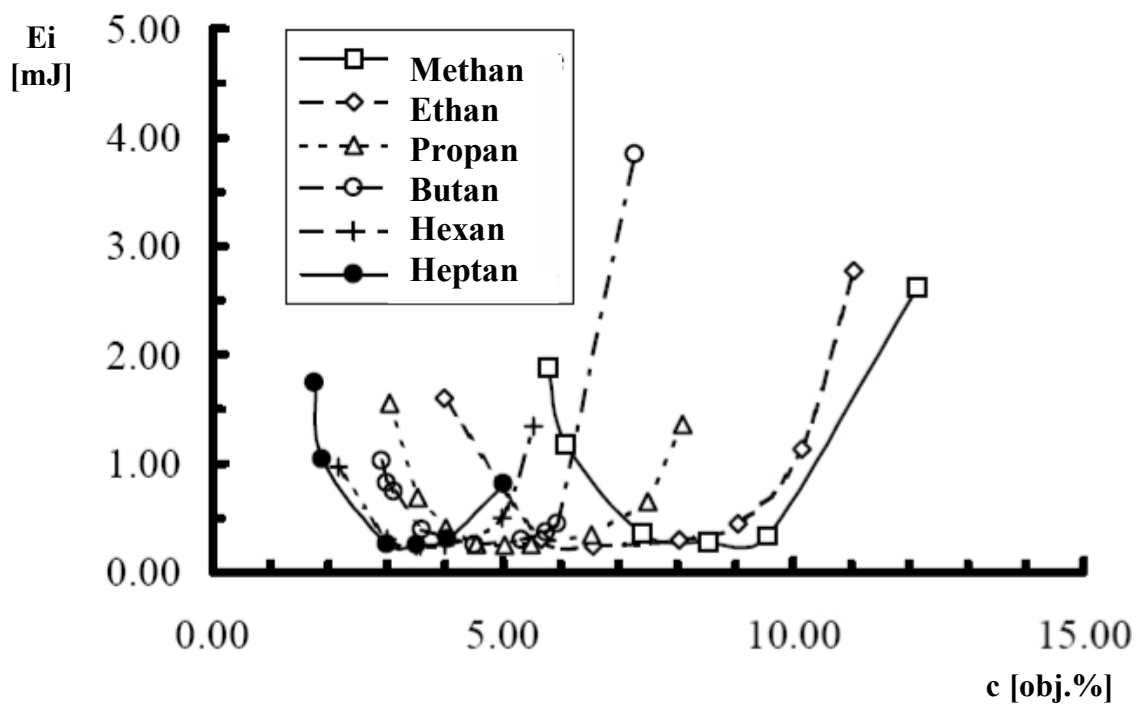
V porovnání s plyny a páry, které obvykle mají minimální iniciační energii mezi 0.02 mJ a 0.5 mJ, pevné částice mají vyšší MIE v rozsahu od 1 mJ do 1000 mJ. [9]

Minimální množství energie potřebná pro iniciaci závisí zejména na druhu látky. Typické hodnoty látek uvádí **Příloha 1**. [10] Jednotlivé hodnoty energií nelze pokládat za zcela jednoznačné z důvodu rozdílných podmínek při provádění měření.

Na základě publikovaných údajů lze mj. konstatovat (podle [7]):

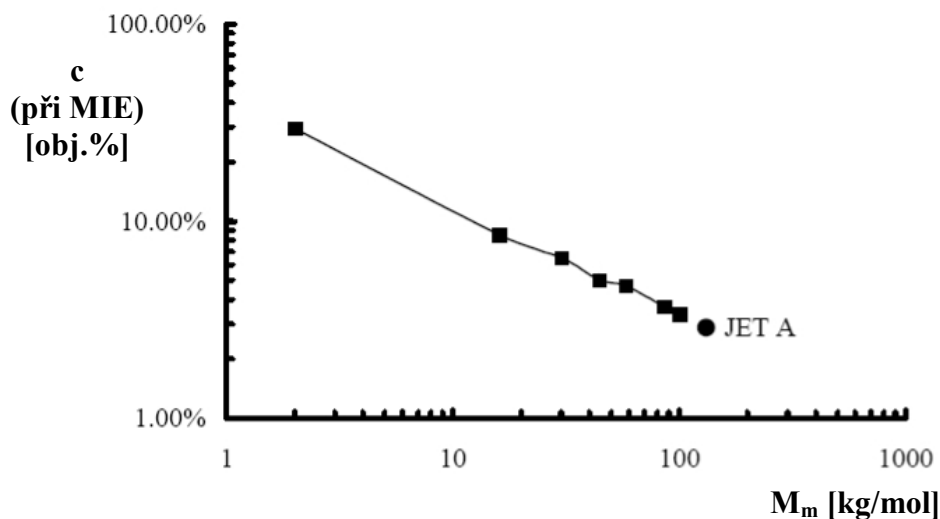
- iniciační energii zvyšuje rostoucí délka a počet skupin (větví) v molekule.
- iniciační energie uhlovodíků se snižuje v pořadí alkany > alkeny > alkiny.
- násobná vazba obecně snižuje iniciační energii.
- iniciační energie více zvyšuje primární aminy než sekundární či terciární.
- přítomnost nitro a nitrových skupin snižuje iniciační energii.
- ethery a thioethery mají vyšší iniciační energii než n-alkany se stejným počtem atomů uhlíku.
- estery a ketony velmi účinně zvyšují iniciační energii
- peroxidické skupiny velmi účinně snižují iniciační energii n-alkanů.
- aromatické vazby mají malý vliv na iniciační energii ve srovnání s lineárními uhlovodíky se stejným počtem C atomů.
- zvýšení obsahu inertu ve výbušné směsi zvyšuje iniciační energii.

Již dříve byla provedena rozsáhlá série testů pro určení iniciační energie uhlovodíkových-vzdušných par. Bylo zjištěno, že iniciační energie je funkcí druhu paliva a složení. Energie iniciace pro optimální směs je známá jako minimální iniciační energie. Pro obě hubenější a bohatší směsi na palivo se iniciační energie zvyšuje velmi ostře. Pro mnoho uhlovodíkových paliv ve vzduchu byla určena hodnota minimální iniciační energie kolem 0,2 mJ (Obr. 3.6.1). [8]



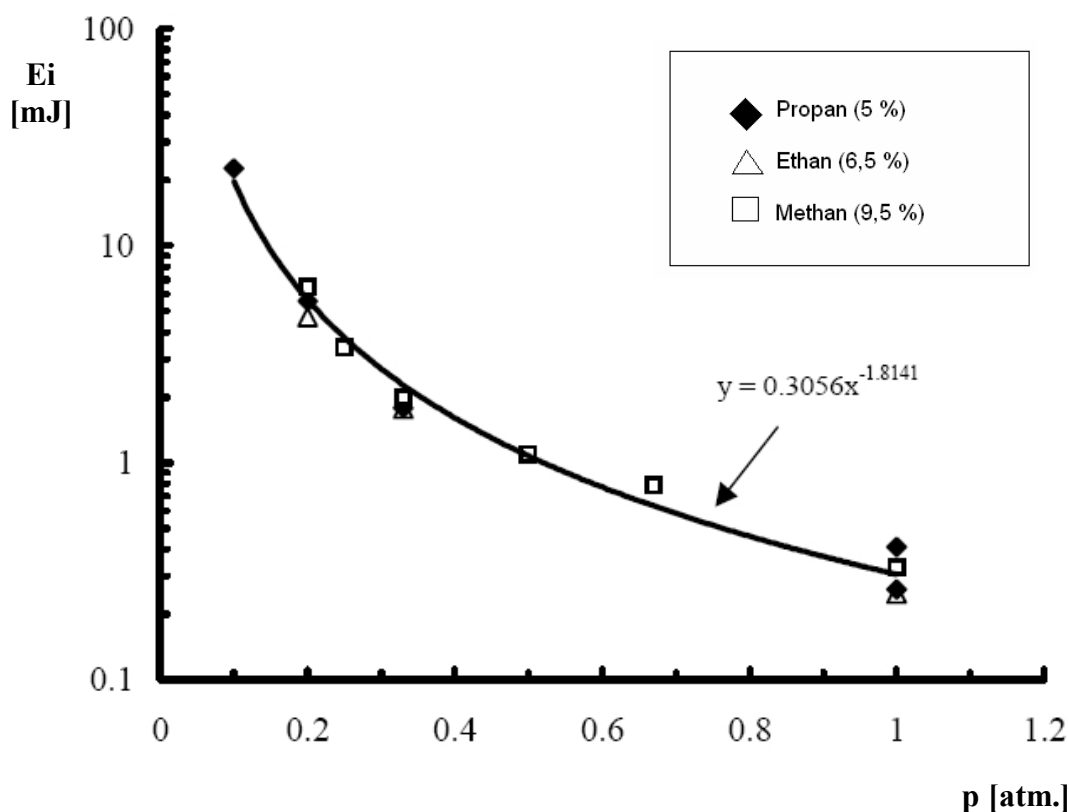
Obr. 3.6.1 Závislost iniciační energie na koncentraci paliva. (Podle [8].)

Se stoupající molární hmotností (množství atomů uhlíků) látek se minimální iniciační energie posouvá k nižším koncentracím směsi (Obr. 3.6.2). [8]



Obr.3.6.2 Závislost koncentrace paliva na molární hmotnost při MIE. (Podle [8].)

Z pozorování tlakové závislosti je patrné, že pro méně koncentrované směsí je minimální iniciační energie málo citlivá na kolísání tlaku (Obr. 3.6.3). Pro směs methan-vzduch o koncentraci kolem 4,5 % je iniciační energie v podstatě nezávislá na tlaku. [8]



Obr.3.6.3 Závislost iniciační energie (0,1-100 mJ) na tlaku u různých uhlovodíkových směsí. (Podle [8].)

Dle [11], minimální iniciační energie se asymptoticky snižuje s přibývajícím délkou jiskry (vzdálenosti elektrod mezi sebou) (**Příloha 2**). Pro jiskru dlouhou kolem 0,1 palce byla dosažena minimální iniciační energie. Kdybychom byli předpokládali, že kombinace okolností mají za následek požadovanou energii 3 mJ doručit jiskře délky 0.05 palců napětí ze zdroje 200 V, pak požadovaná kapacitní reaktance by byla 1.5 nF. Skutečná iniciační energie jiskry však může být menší z důvodu ztrát v měřicím aparátu. Energie uložená na kondenzátoru je:

$$E = \frac{C \cdot U^2}{2} , \quad (X)$$

kde :

E.....energie jiskry [J]

C.....kapacitní reaktance [F]

U.....napětí zdroje [V]

Pro kapacitní reaktanci platí:

$$C = \frac{2 \cdot E}{U^2} \quad (Y)$$

Zjednodušeně, pro iniciační energii 1 mJ, požadovaná kapacitní reaktance v závislosti na napětí je následující (Tab. 3.6.2)[11] :

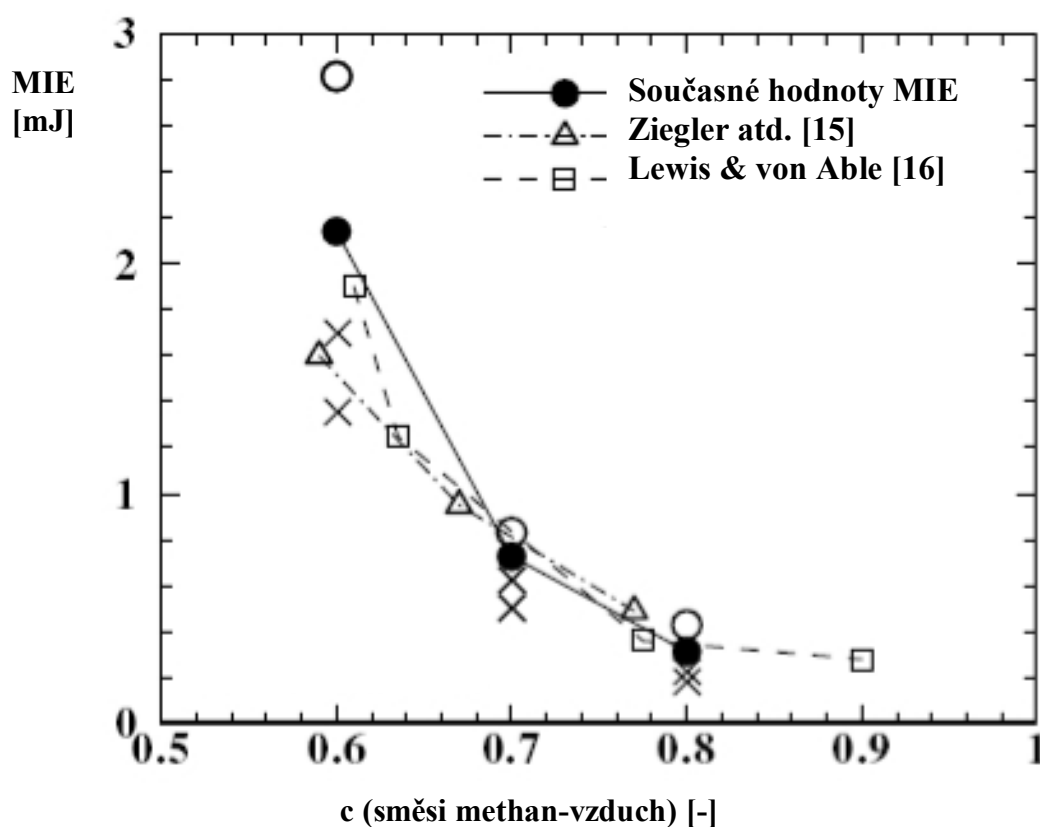
Průrazné napětí U [V]	Kapacitní reaktance C
3000	222 pF
2000	500 pF
1000	2 nF
500	8 nF
200	50 nF

*Tab. 3.6.2 Hodnoty kapacitní reaktance uložené na kondenzátoru v závislosti na napětí.
(Podle [11].)*

Průrazné napětí je závislé zejména na několika faktorech: vzdálenosti mezi elektrodami (**Příloha 3**), tvaru elektrod, teplotou a tlakem obklopujícího plyn, typu dodávky energie (AC, DC). [11]

Minimální iniciační energie v klidovém stavu (podle [14])

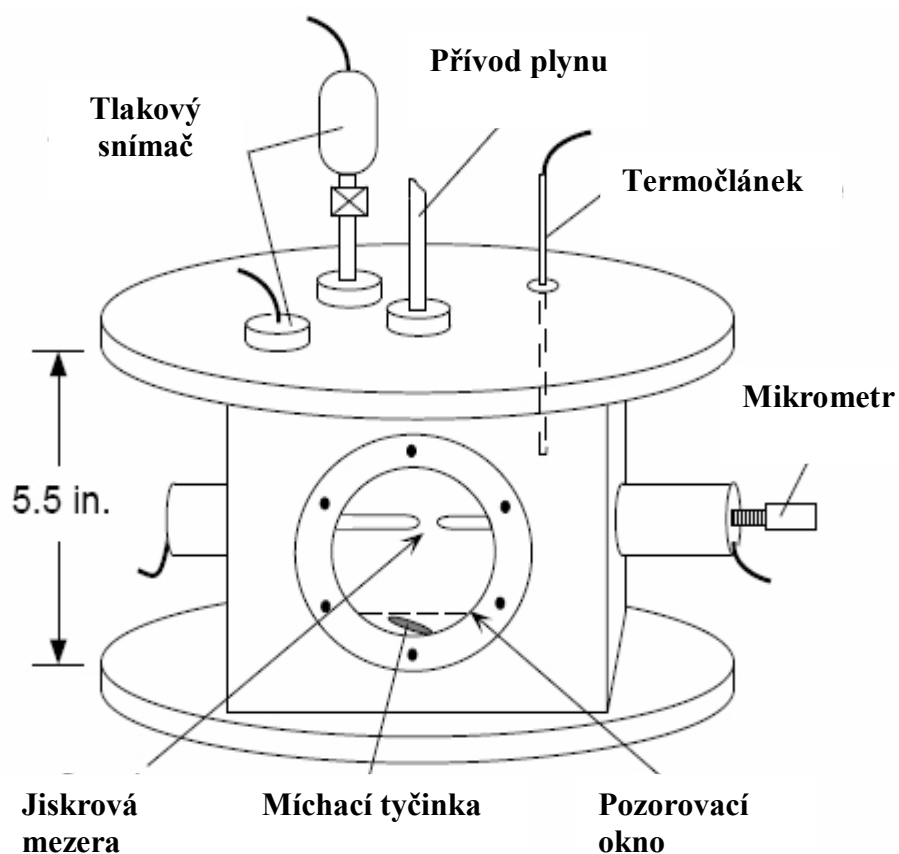
Obr. 3.6.6 ukazuje hodnoty MIE, které jsou uvedeny černými kruhy (50% zápalnost), pro méně koncentrované směsi methan-vzduch, kde prázdné kruhy a křížky reprezentují 100% a 0% zápalnost. Tyto současné zjištěné výsledky jsou podobné s již dříve zjištěnými hodnotami od [15] a [16] s ne víc než 7% rozdílem. Se snižující se koncentrací směsi se hodnoty MIE zvyšují.



Obr.3.6.6 Závislost MIE na méně koncentrované směsi methan-vzduch.
(Podle [14].)

3.7 Hodnocení iniciačních vlastností v zahraničí pomocí laboratorního přístroje Jet A

Pro měření vlivu iniciace par pohonných hmot v leteckém průmyslu v závislosti na změně tlaku a teploty. Jedná se o výbuchovou komoru (Obr. 3.7.1) zhotovenou z hliníku o objemu 1,84 l, na jejíž přední a zadní stěně je průzor kruhového tvaru o průměru 5,8 cm. Uvnitř nádoby jsou dvě elektrody z antikoročních ocelových tyčinek o průměru 1/8 palce. Kladná elektroda je pevně ukotvená a záporná elektroda je posunovatelná, sloužící ke změně vzdálenosti elektrod. [8]



Obr.3.7.1 Výbuchová komora Jet A. (Podle [8].)

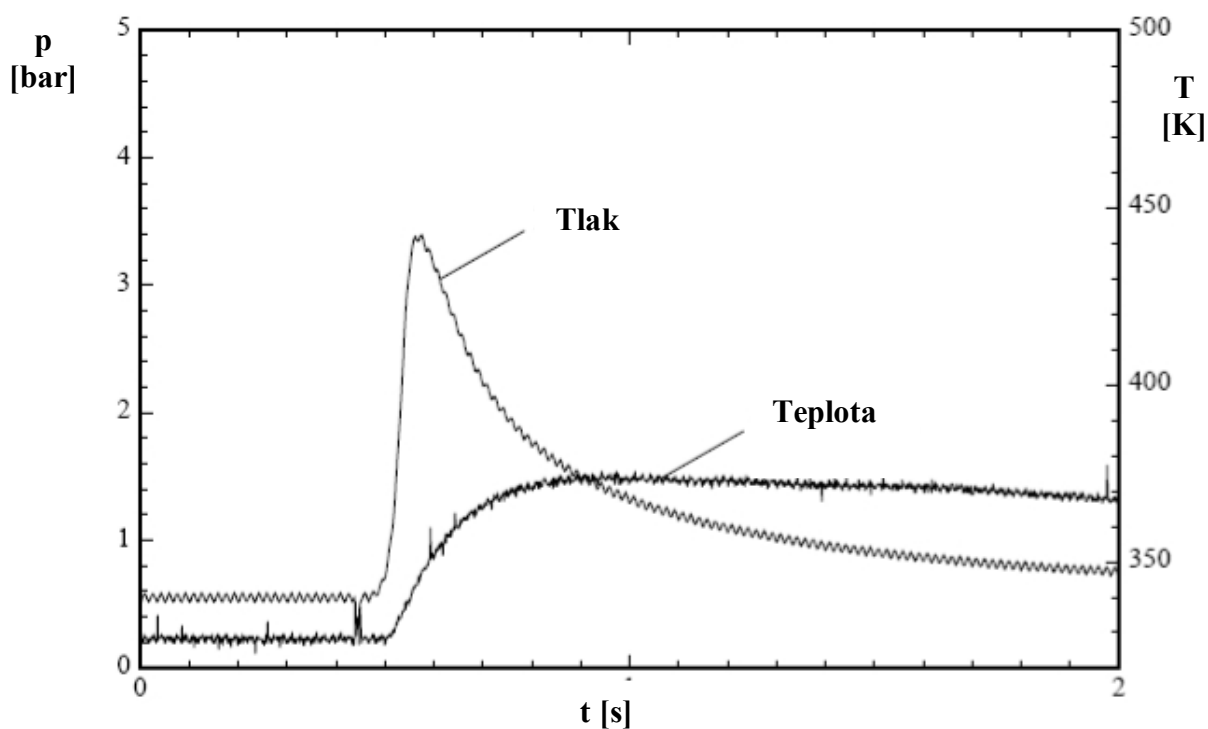
K rozvířování směsi v nádobě slouží míchací tyčinka, umístěná na dně nádoby. Po obvodu nádoby jsou umístěny topné články. Teplota v nádobě je regulovatelná do teplot kolem 80 °C. Teplota je měřena na termočláncích. [8]

Způsob měření

Zkušební vzorky vstříkujeme do nádoby za nízkého tlaku, aby se zamezilo vyprázdnění výparu paliva, vzduch se vpouští až po dosažení požadovaného zkušební tlaku a následuje jiskření mezi elektrodami o dané energii. Výbuch je sledován diagnostickými měřidly v nádobě. K měření tlakového průběhu uvnitř komory je použit statický tlakový snímač, jenž je umístěn na vrcholu nádoby. Pro měření teplotního průběhu je použit termočlánek s rychlou odezvou. Tlak a teplotní signály se zesílí a zaznamenají na počítači. Pro zpracování získaných hodnot tlaků a teplotních dat je použit program LabView™. [8]

Hodnocení jiskrového výboje

Úspěšné zapálení je doprovázené během 0,5 s rychlým nárůstem tlaku, na hodnotu tlaku přibližně 3 bar, uvnitř nádoby (Obr. 3.7.2), zatímco selhání zapálení nemá za následek žádné zjevné zvýšení tlaku. Pro méně bohatší směsi je zvýšení tlaku menší. Lze také pozorovat zvětšení teploty v prostoru nádoby. [8]



Obr.3.7.2 Tlakový a teplotní průběh úspěšného vznícení směsi paliva se vzduchem. (Podle [8].)

3.8 Metoda stanovení mezí výbušnosti plynů a par (Metoda B - autoklav)

Zkušební zařízení se skládá z:

- iniciačního systému,
- zkušební nádoby,
- zařízení pro přípravu zkušební směsi,
- systému pro měření přetlaku při výbuchu,
- zařízení pro měření teploty,
- bezpečnostních přístrojů. [19]

Zkušební nádoba:

Bývá většinou válcová nebo kulová o objemu 0,005 m³, i větším. U válcové nádoby musí být poměr její délky k průměru mezi 1 a 1,5. Zkušební nádoba a všechna další zařízení (ventily, snímače atd.), umístěná na nádobě, musí být konstruována tak, aby vydržela maximální přetlak alespoň 15 bar. Nádoba by měla být vyrobena z nerezové oceli nebo jiného materiálu, který nepodléhá katalytickým účinkům a je odolný proti korozi. Zkušební nádoba musí mít dostatečný počet vstupů, aby bylo možné její plnění, odsávání a provětrávání. [19]

Iniciační systém:

Jsou systémy vytvářející sérii indukčních jisker. Iniciační zdroj by měl být umístěn ve středu zkušební nádoby. V protokolu o zkoušce musí být uvedeno, jaký byl použit iniciační zdroj. [19]

Systém pro měření tlaku se skládá z:

- snímače tlaku,
- zesilovače,
- systému pro záznam dat. [19]

Zařízení pro přípravu zkušební směsi:

Pro přípravu směsi metodou vzájemného průtokového míchání jsou nutná další uvedená zařízení:

- průtokoměry (hmotnostní, objemové),
- prostředky pro dosažení homogenní zkušební směsi (např. míchací komůrka),
- odpařovač, jsou-li použity kapalné vzorky. [19]

Pro přípravu směsi metodou parciálních tlaků je třeba, aby zkušební nádoba byla vybavena:

- vývěvou a měřidlem podtlaku,
- tlakoměrem nebo manometrem,
- prostředky pro homogenizaci zkušební směsi (např. míchadlem). [19]

Princip:

Zkušební směs v klidovém stavu se v uzavřené nádobě (autoklavu) vystaví iniciačnímu zdroji. Přetlak, který vzniká při iniciaci se měří a charakterizuje výbušnost zkušební směsi. Postupně se mění zkoušené látky ve zkušební směsi až jsou stanoveny LEL a UEL. [19]

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Volba vhodné hořlavé látky

Cílem této diplomové práce je experimentálně ověřit horní a dolní mez výbušnosti směsi pro určenou energii na VK 10. Hořlavé plyny se na VK10 měří velmi špatně, protože na přístroji se dá nastavit koncentrace plynu pouze měřením (nejpřesněji u methanu), u hořlavých prachů je měření taky velmi obtížné z důvodů spousty dalších ovlivňujících fyzikálních parametrů (hustota, síťová analýza, reakční povrch atd.). Proto pro své laboratorní měření si vybírám hořlavou kapalinu, u které se výsledná koncentrace vypočítává podle objemu par. Volím látku Toluen [17].

Uvedená hořlavá kapalina patří do I. třídy nebezpečnosti, má tedy teplotu vzplanutí do 21 °C podle [13].

Tuto kapalinu volím z důvodu rozsáhlého využití v řadě průmyslových odvětvích, jeho snadné dostupnosti, je velmi nebezpečný, podléhá přísným bezpečnostním opatřením při výrobě, transportu, skladování apod. Při úniku se kapalina velmi rychle odpařuje, páry tvoří se vzduchem výbušnou směs, která se snadno vzněcuje na horkých plochách, od jisker, otevřeného plamene, apod.

4.1.1 Toluen

Toluen, chemický zvaný Methylbenzen, je čirá, bezbarvá kapalina s aromatickým zápachem. Teplota tání činí -93°C a varu 111°C. Jeho hustota je 867 kg.m⁻³ a rozpustnost ve vodě 530 mg.l⁻¹. Při pokojové teplotě je těkavý a hořlavý. Muže se rozpouštět v tucích a dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech. Přirozeně se vyskytuje v ropě. Její páry tvoří se vzduchem třaskavou směs. Je zdraví škodlivý. Patří mezi aromatické uhlovodíky. Chemický vzorec je C₇H₈, má hustotu 0,8669 kg.m⁻³ a molární hmotnost 92,14 g/mol. Dolní mez výbušnosti je 1,1 obj.%, horní je 7,1 obj.%. Tenze par (při 20°C) je 2,97 kPa. [17]

Při hoření se uvolňují oxidy uhlíku a dusivý kouř. Vhodným hasivem jsou sněhové nebo práškové hasiva, při větších požárech nutno použít tříštěný vodní proud nebo vodní mlhu. Naopak nevhodné hasivo je přímý proud vody. Látka hoří za silného vývinu kouře, toxických a výbušných směsí. [17]

4.2 Metodika stanovení dolní a horní meze výbušnosti

4.2.1 Popis výbuchové komory

Výbuchová komora VK 10 je zařízení sloužící pro zjišťování spodní a horní meze výbušnosti prachů, par kapaliny a hořlavých plynů.

Hlavní částí tohoto zařízení je válcová nádoba zhotovená z mědi o objemu 10 litrů. Horní stěna této komory je volná, uzavíratelná lehce protržitelnou hliníkovou fólií s vyústěním pro odvod povýbuchových zplodin a zbytků. Ve spodní části výbuchové komory je zabudován malý elektrický ventilátor pro zajištění lepší homogenizace směsi. Ve vnitřním prostoru komory je zabudována elektrická indukční svíčka, která slouží k iniciaci směsi o dané energii.



Obr.4.2.1 Měřicí zařízení

Měřicí zařízení se skládá z:

- měděné, tepelně izolované nádoby
- ventilátoru
- kovových nožek
- indukční svíčky
- odpařovací misky
- topného těliska a trojnožky
- termočlánu
- zdroje napětí
- digitálního teploměru
- regulátoru teploty

4.2.2 Metodika laboratorního měření

Kapalina je obvykle dodána v láhvi. Koncentrace se nastaví dávkováním objemového množství do odpařovacího kelímku (pomocí ručního pístového mikrodávkače).

Postup měření:

- do nádoby na kapalinu nalijeme dané množství kapaliny,
- nádobu vložíme do výbuchové komory na topnou spirálu a komoru uzavřeme,
- pomocí topné spirály se kapalina zahřeje na požadovanou teplotu (teplota varu),
- po odpaření kapaliny homogenizujeme směs pomocí ventilátoru,
- vypneme topnou spirálu,
- iniciujeme směs pomocí el. svíčky,
- vizuálně vyhodnotíme, zda došlo k výbuchu,
- na teploměru odečteme teplotu výbuchu uvnitř komory po iniciaci,
- vyhodnotíme měření.

Po každé zkoušce je nutné odvětrat páry kapalin a zplodiny hoření. Pro danou koncentraci směsi provedeme měření na zvolené velikosti iniciační energie (107mJ a 392mJ). Měření se začíná od koncentrace par toluenu 4,10 % s postupným snižováním koncentrace pro ověřování dolní meze a s postupným zvyšováním koncentrace pro ověřování horní meze. Při pozitivním výsledku (výbuch) se mění koncentrace par zhruba o 0,30 %. Při negativním výsledku je třeba provést ještě jedno měření pro ověření daného výsledku. Horní či dolní mez výbušnosti pak bude poslední koncentrace, kdy ještě došlo k výbuchu.

4.2.3 Výpočet a výsledky laboratorního měření

Výpočet koncentrace a objemu

Laboratorní podmínky a fyzikálně – chemické konstanty:

Molová plynová konstanta	R	8,31441	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
Teplota v laboratoři	T	293	[K]
Tlak v laboratoři	p	101325	[Pa]
Objem nádoby	V	0,1	[m ³]

Ze stavové a kubické rovnice si vypočítám, jaké množství kapaliny budu do odpařovací nádoby dávat.

Stavová rovnice:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$n = \frac{\rho_K \cdot V_{K(l)}}{M_K}$$

$$V_{P(g)} = \frac{\rho_K \cdot V_{K(l)}}{M_K \cdot p} \cdot R \cdot T$$

$$c_K = \frac{V_{P(g)}}{V_{C(g)}} \cdot 100$$

Kubická rovnice (pro reálné plyny):

$$\left(\frac{p}{n}\right) \cdot V^3 - (p \cdot b + R \cdot T) \cdot V^2 + (a \cdot n) \cdot V - (a \cdot b \cdot n^2) = 0$$

ρ_K	hustota kapaliny	[kg.m ³]
$V_{K(l)}$	objem kapaliny vstříknuté do nádoby	[ml] viz. tab.
M_K	molární hmotnost kapaliny	[g/mol]
$V_{P(g)}$	objem par kapaliny po vypaření v komoře	[m ³]
$V_{C(g)}$	objem nádoby	0,1 m ³
c_K	koncentrace par kapaliny v nádobě o daném objemu	[%] viz. tab.
a,b.....	van der Waalsovy konstanty	[Pa m ⁶ mol ⁻² , m ³ mol ⁻¹]

Výsledky koncentrací

- pro Toluén ($\rho_K = 867 \text{ kg/m}^3$, $M = 92,14 \text{ g/mol}$, rozhraní výbušnosti: 1,1 obj.% až 7,1 obj.%,
 $a=2,488466 \text{ m}^6\text{mol}^{-2}$, $0,0001498580 \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$)

V [ml]	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9
C_{ideal} [obj%]	4,30	4,07	3,85	3,62	3,39	2,94	3,17	2,71	2,49	2,26	2,04
C_{real} [obj%]	4,10	3,90	3,70	3,50	3,20	3,00	2,80	2,60	2,40	2,20	1,90

Tab. 4.2.2 Vypočtené hodnoty koncentrace Toluenu pro stanovení dolní meze výbušnosti

V [ml]	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9
C_{ideal} [obj%]	4,30	4,52	4,75	4,98	5,20	5,43	5,66	5,88	6,11	6,33	6,56
C_{real} [obj%]	4,10	4,40	4,60	4,80	5,00	5,20	5,40	5,60	5,90	6,10	6,40

Tab. 4.2.3 Vypočtené hodnoty koncentrace Toluenu pro stanovení horní meze výbušnosti

Naměřené hodnoty

√ - iniciace

X – bez iniciace

Č. měření	V [ml]	C [obj%]	t _{výb.}	Iniciace (135 mJ):
1.	1,9	4,10	129,3	√
2.	1,8	3,90	137,5	√
3.	1,7	3,70	171,1	√
4.	1,6	3,50	134,8	√
5.	1,5	3,20	159,9	√
6.	1,4	3,00	151,1	√
7.	1,3	2,80	140,4	√
8.	1,2	2,60	137,9	X, √
9.	1,1	2,40	-	X, X
10.	1,0	2,20	-	X, X

Tab. 4.2.4 Naměřené hodnoty pro stanovení dolní meze výbušnosti při energii 135 mJ

Č. měření	V [ml]	C [obj%]	t _{výb.}	Iniciace (392 mJ):
1.	1,8	3,90	120,7	√
2.	1,7	3,70	124,5	√
3.	1,6	3,50	128,3	√
4.	1,5	3,20	126,6	√
5.	1,4	3,00	145,5	√
6.	1,3	2,80	161,1	√
7.	1,2	2,60	165,5	√
8.	1,1	2,40	136,7	√
9.	1,0	2,20	93,2	X, √
10.	0,9	1,90		X,X

Tab. 4.2.5 Naměřené hodnoty pro stanovení dolní meze výbušnosti při energii 392 mJ

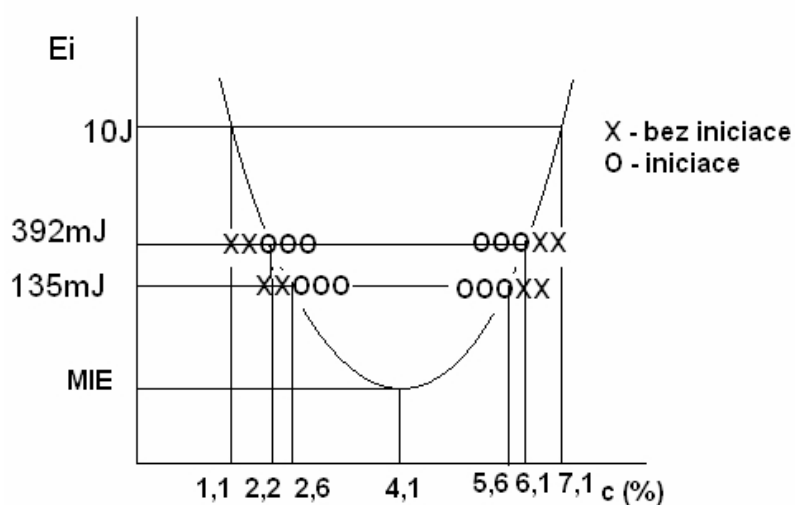
Č. měření	V [ml]	C [obj%]	t _{výb.}	Iniciace (135 mJ):
1.	1,9	4,10	150,7	√
2.	2,0	4,40	153,2	√
3.	2,1	4,80	177,5	√
4.	2,2	5,00	150,3	√
5.	2,3	5,20	179,5	√
6.	2,4	5,40	247,7	√
7.	2,5	5,60	170,4	X,√
8.	2,6	5,90		X,X
9.	2,7	6,10		X,X
10.	2,8	6,40		X,X

Tab. 4.2.6 Naměřené hodnoty pro stanovení horní meze výbušnosti při energii 135 mJ

Č. měření	V [ml]	C [obj%]	t _{výb.}	Iniciace (392 mJ):
1.	1,9	4,10	190,2	√
2.	2,0	4,40	186,3	√
3.	2,1	4,80	181,2	√
4.	2,2	5,00	124,6	√
5.	2,3	5,20	75,8	√
6.	2,4	5,40	249,9	√
7.	2,5	5,60	70,2	√
8.	2,6	5,90	66,3	√
9.	2,7	6,10	62,8	X, √
10.	2,8	6,40	-	X, X

Tab. 4.2.7 Naměřené hodnoty pro stanovení horní meze výbušnosti při energii 392 mJ

Po provedení měření a následném vynesení do tabulek je zřejmé, že pro směs par toluenu se vzduchem je pro energii 392 mJ dolní mez výbušnosti při koncentraci 2,2 %, horní při koncentraci 6,1 %. Pro energii 135 mJ vychází dolní mez výbušnosti při koncentraci 2,6 %, horní při koncentraci 5,6 %. (Obr. 4.2.2)



Obr. 4.2.2 Experimentálně ověřené závislosti mezi výbušností pro dané energie (135 mJ a 392 mJ)

4.2.4 Vyhodnocení naměřených výsledků a porovnání s jinými autory

Pro výpočet koncentrací par Toluenu resp. množství kapaliny jsem počítal se standardním atmosférickým tlakem 101325 Pa a teplotou 293 K, jelikož měření probíhalo v několika dnech a stále přepočítávání podle daného tlaku a teploty by bylo nesmyslné.

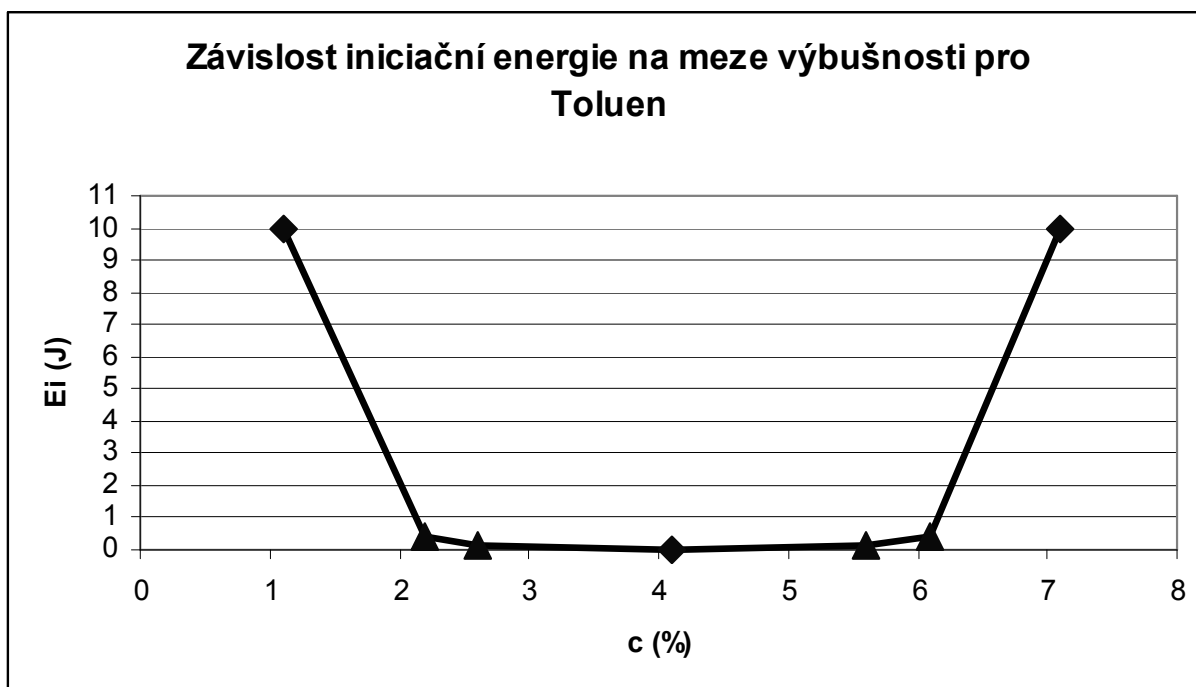
V této diplomové práci se mi podařilo experimentálně ověřit dolní a horní mez výbušnosti Toluenu pro danou energii (Tab. 4.2.8). Již z dříve prováděných výzkumu výbušnosti látek víme, že se rozmezí výbušnosti se snižující iniciační energií zužuje až do stavu, kdy látka již není iniciovatelná. Při měření horní a dolní meze výbušnosti byly voleny dvě krajní iniciační energie, které šly na iniciačním zdroji nastavit. Minimálnímu napětí 3 V odpovídala iniciační energie 135 mJ, maximálnímu napětí 16 V odpovídala iniciační energie 392 mJ. Při nižší iniciační energii ($E_i = 135 \text{ mJ}$) dolní mez výbušnosti byla zjištěna při koncentraci 2,6 % a teplotě výbuchu 137,9 °C, horní mez výbušnosti při koncentraci 5,6 % a teplotě výbuchu 170,4 °C. Při vyšší iniciační energii ($E_i = 392 \text{ mJ}$) dolní mez výbušnosti byla zjištěna při koncentraci 2,2 % a teplotě výbuchu 93,2 °C, horní mez výbušnosti při koncentraci 6,1 % a teplotě výbuchu 62,8 °C. Z těchto experimentálních výsledku vyplývá, že se rozmezí výbušnosti se snižující velikostí iniciační energie zužuje, jak se předpokládalo a ověřilo (Obr. 4.2.3.).

	DMV [%]	HMV [%]
$E_i = 135 \text{ mJ}$	2,6 ($t_v = 137,9 \text{ °C}$)	5,6 ($t_v = 170,4 \text{ °C}$)
$E_i = 392 \text{ mJ}$	2,2 ($t_v = 93,2 \text{ °C}$)	6,1 ($t_v = 62,8 \text{ °C}$)
$E_i = 10 \text{ J (tab.)}$	1,1	7,1

Tab. 4.2.8 Naměřené a tabulkové hodnoty pro dolní a horní meze výbušnosti při dané energii

◆ - tabulkové hodnoty

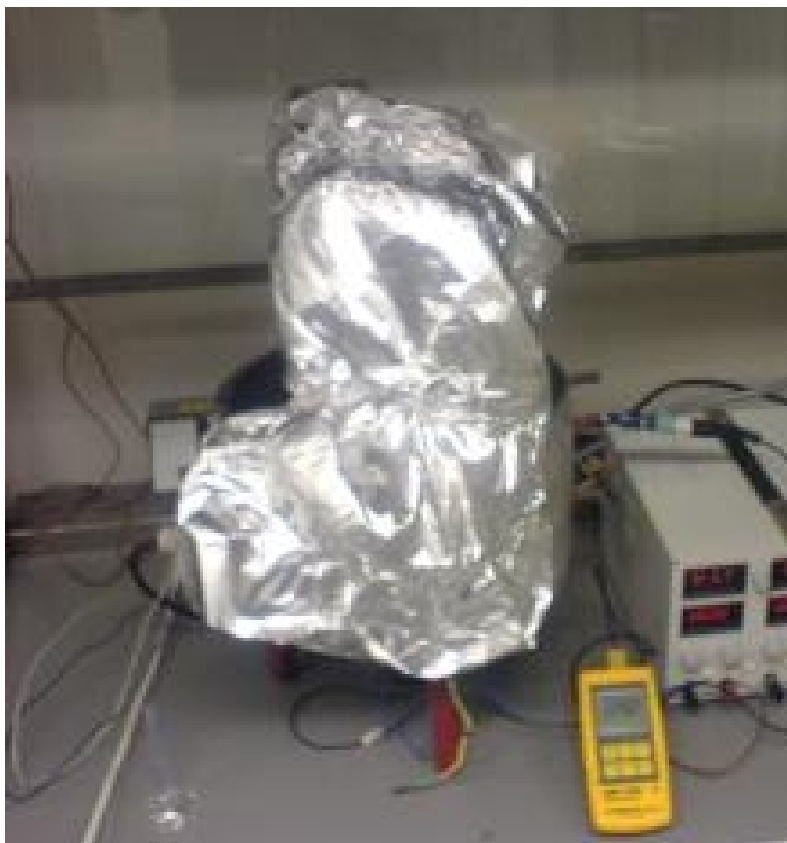
▲ - experimentálně ověřené hodnoty



Obr. 4.2.3 Závislost iniciační energie na meze výbušnosti pro Toluen

Jako optimální koncentrace byla určena při 4,1 %, což odpovídá 1,9 ml Toluenu pro výbuchovou komoru o objemu 10 l. Při této koncentraci docházelo k nejrazantnějším, nejsilnějším výbuchům, kdy se uzavíratelná lehce protržitelnou hliníková fólie v mžiku odvalila, někdy i odlétla od zkušebního zařízení (Obr. 4.2.4). Pro koncentrace blíží se dolní mezi výbušnosti ztrácely výbuchy na síle, až do stavu kdy nedošlo k iniciaci. Po těchto výbuších nedocházelo k vývinu kouře. Pro koncentrace blíží se horní mezi výbušnosti taky ztrácely výbuchy na síle, až do stavu, kdy nedošlo k iniciaci, nicméně po výbuších již docházelo k silnému vývinu povýbuchových zplodin. Tyto zplodiny, hustý černý kouř, byly důsledkem přebytku paliva ve výbuchové komoře, čímž pak po iniciaci a následném částečném protržení vrchní hliníkové fólie a nasátí vzduchu docházelo k nedokonalému hoření (Obr. 4.2.5). Plamen byl svítivě žlutý.

Obr. 4.2.3 ukazuje závislost iniciační energie na meze výbušnosti pro Toluen. Tato závislost je sestavena jak z tabulkových hodnot, kdy pro 10 J je dolní mez výbušnosti 1,1 % a horní mez 7,1 % a pro optimální koncentraci je minimální iniciační energie pro aromatické uhlovodíky stanovena kolem 0,3 mJ, tak z experimentálně naměřených hodnot výše zmíněných a popsanych.



Obr.4.2.4 Zkušební zařízení po výbuchu pro koncentraci kolem optima



Obr. 4.2.5 Zkušební zařízení po výbuchu pro koncentraci blížíící se horní mezi výbušnosti

Tyto experimentálně naměřené výsledky nelze pokládat za zcela průkazné pro stanovené energie, nýbrž jako orientační. Při měření mohlo docházet k různým nepřesnostem způsobeným např. stářím a vyčpělostí zkoušeného vzorku Toluenu, různými netěsnostmi výbuchové komory a vrchní hliníkové fólie, nedostatečným promíslením par Toluenu se vzduchem, smísením kapiček vody s Toluem po zchlazení odpařovací nádoby vodou, selháním iniciace apod. Pro přesné stanovení mezí výbušnosti při dané iniciační energii je třeba vykonat ještě další měření, které by případně zpřesnily tyto experimentálně naměřené hodnoty s ohledem na její reprodukovatelnost.

Úspěšná iniciace je doprovázená v krátkém časovém úseku nárůstem tlaku a teploty. Ve svém měření jsem zaznamenával teplotu výbuchu. Již z dříve prováděných měření bylo stanoveno, že teploty výbuchu se směrem k dolní a horní mezi výbušnosti snižují. Tuto závislost se mi nepodařilo zcela prokázat. Důvodem, proč tomu tak nebylo může být skutečnost, že topná spirála, ohřívající kapalinu na požadovanou teplotu, postupně s přibývajícimi měřeními zprvu více zahřívala prostor uvnitř výbuchové komory, dalším podstatným důvodem je čas přípravy vzorku mezi měřeními a tím ochlazení výbuchové komory.

5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo experimentálně ověřit závislost MIE na fyzikálních vlastnostech směsí. Z důvodu nedokončené revize vysokonapětového iniciačního zdroje na VK 100 jsem ověřoval horní a dolní mez výbušnosti u vybrané látky na obdobném přístroji (VK 10) pro určenou energii.

V teoretické části jsem se zabýval fyzikálními vlastnostmi látek (stupněm dělitelnosti, stupněm rozptýlení, modifikací, molární hmotností, energetickým stavem molekul, tlakem nasycených par a teplotou varu), které mají podstatný vliv na hořlavost, výbušnost látek. Dále je zde popsána fyzikální podstata vypařování pro ideální a reálný plyn, ze které jsem vycházel při výpočtu koncentrace par, resp. množství kapaliny v experimentální části. V dalších kapitolách se zmiňuji o hořlavé kapalině a vypařování kapaliny do nepohyblivého prostředí. Při vypařování kapaliny do nepohyblivého prostředí se jedná o molekulární difúzi, při níž bylo stanoveno rozdělení koncentrace par nad hladinou hořlavé kapaliny v závislosti na teplotě, na době vypařování a množství vypařené kapaliny. Dále jsou zde uvedeny základní poznatky o výbuchu, kde je popsána výbuchová křivka, výbuchová charakteristika, možnost ovlivnění mezí výbušnosti, ovlivnění průběhu výbuchu a maximálních výbuchových parametru. Další kapitola je věnovaná minimální iniciační energii, ze které jsem vybral hodnotu pro danou měřenou látku (Toluen). Součástí této kapitoly je přehled minimálních iniciačních energií u vybraných látek, možnosti ovlivnění iniciační energie apod. V závěru teoretické části uvádím způsob hodnocení iniciačních vlastností v zahraničí a metodu stanovení mezí výbušnosti plynů a par (Metoda B - autoklav).

V experimentální části jsem vybral hořlavou kapalinu (Toluen), na které jsem ověřil správnost výše zmíněných poznatků z teoretické části. Cílem práce bylo ověřit dolní a horní meze výbušnosti pro dané energie. Měřením předcházelo výpočet koncentrací par a množství kapaliny pro jednotlivé zkoušky s ohledem na předpokládané meze výbušnosti. Praktickým měřením bylo ověřeno, že při snižující se iniciační energii se zkracuje rozhraní výbušnosti. Výše naměřené hodnoty je třeba brát jako orientační a pro případné zpřesnění hodnot je třeba vykonat další výzkum v této oblasti.

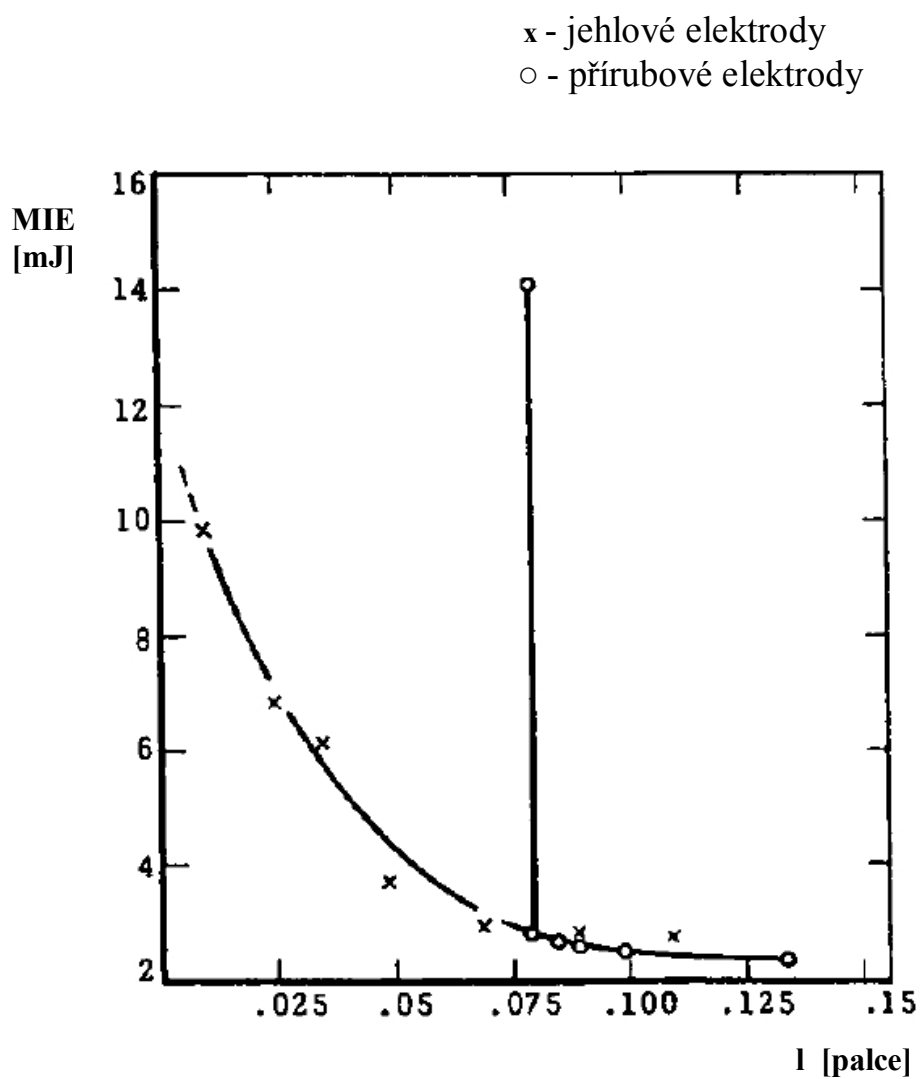
6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] DAMEC J.: *Protivýbuchová prevence*, Ostrava, 2005
- [2] DAMEC J. a ŠIMANDL L.: *Laboratorní praktikum protivýbuchové prevence technologických procesů*, Ostrava, 2005
- [3] ČSN 33 2320 Tisková změna 1, *Elektrotechnické předpisy. Předpisy pro elektrická zařízení v místech s nebezpečím výbuchu hořlavých plynů a par*, Praha, 2004
- [4] ČSN ISO 6184-3, *Systémy ochrany proti výbuchu. Část 3: Určování ukazatelů výbuchu směsí palivo/vzduch, jiných než jsou směsi prach/vzduch a plyn/vzduch*
- [5] ORLÍKOVA O., DANIHELKA P., KOZUBEK E.: *Chemie hořlavin a produktů hoření*, Ostrava, 1991
- [6] KOLÁŘOVÁ H., ŠEDIVÝ V., ŠULC R.: *Základy fyzikální chemie*, Praha, 2004
- [7] TAKAHIRO, SUZUKI: Short Communication., *Fire and Materials*, 1994
- [8] SHEPHERD J. E., KROK J. CH., LEE J. J.: *Spark Ignition Energy Measurements in Jet A*, Graduate Aeronautical Laboriem California Institute of Technology, Pasadena, 2000
- [9] PIDOLL U.: *The ignition of clouds of sprays, powders and fibers by flames and electric sparks*, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Germany, 2001
- [10] EBADAD V.: *Electrostatic hazards in the chemical process industry*, Chilworth Science Park, Southampton, 1996
- [11] FISHER F.: *Some Notes on Sparks and Ignition of Duele*, Lightning Technologies Inc., Pittsfield, Massachusetts, 2000

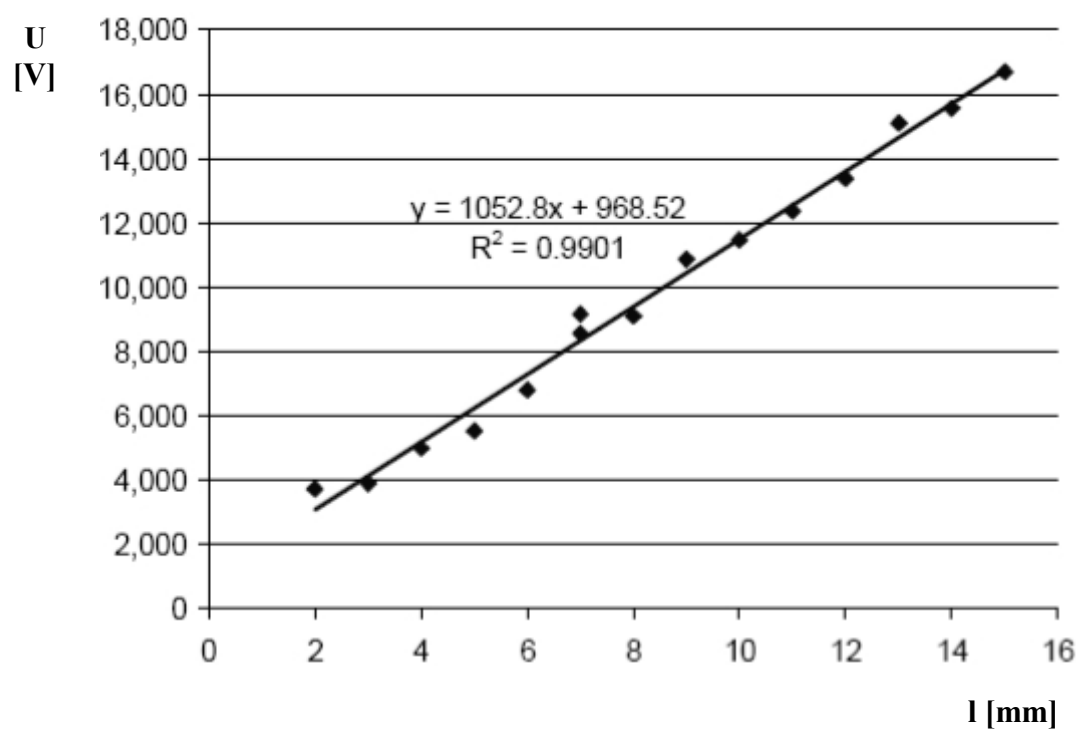
- [12] RIMPF L. M.: *Measurements of spark ignitron energy of n-octane and i-octane*, Submitted as partial fulfillment of the requirements for the Master of Science in Chemical Engineering, The University of Toledo, 2005
- [13] ČSN 65 0201, *Hořlavé kapaliny, provozovny a sklady*, Ústřední Sdružení hasičů Čech, Moravy a Slezska v nakladatelství Floriples, Praha, 1992
- [14] HUANG C., SHY S., LIU C., YAN Y.: *A transition on minimum ignition energy for lean turbulent methane combustion in flamelet and distributed regimes*, Department of Mechanical Engineering, Center for Energy Research, College of Engineering, National Central University, Jhongli 32054, Taiwan, 2006
- [15] ZIEGLER G. F. W., WAGNER E. P., MALY R. R.: *Ignition of Lean Methane-Air Mixtures by High Pressure Glow and Arc Discharges*, Proc. Combust. Inst. 20, 1817-1824, 1984
- [16] LEWIS B., von ELBE G.: *Combustion, Flame and Explosions of Gases*, Academic Press, London, 1987
- [17] SLOVNAFT a.s., *Bezpečnostní list pro Toluen*
- [18] CHYZY T., TRIBILLO R.: *The Analysis of gas explosion in the fermenting tanks*, University of Technology Institute of Civil Engineering, Bialystok, 2005
- [19] ČSN EN 1839 – *Stanovení mezí výbušnosti plynů a par*. Český normalizační institut, 2003

Látka	MIE (mJ)
Alkany	0,28
Aromatické uhlovodíky	0,2
Uhlovodíky	0,3
Alkoholy	0,14
Aceton	0,15
Hliník	10
Hořčík	20
Polystyren	15

Tab. 3.6.1 Minimální iniciační energie látek. (Podle [10].)



Obr.3.7.4 Závislost iniciační energie na vzdálenosti elektrod (Podle [11].)



Obr.3.6.5 Závislost průrazného napětí na vzdálenosti mezi elektrodami. (Podle [11].)